I.P. BAZAROV

THERMODYNAMIQUE

I.P. BAZAROV

THERMODYNAMIQUE

AVANT-PROPOS

Le présent livre est la première partie du cours *Thermodynamique et physique statistique* enseigné aux facultés de physique et de mathématiques des Universités. C'est un des cours principaux de physique théorique. Les corps macroscopiques, c'est-à-dire les systèmes constitués d'un très grand nombre de particules, y sont étudiés d'abord par la méthode thermodynamique et ensuite par les méthodes de la physique statistique. Un tel ordre est justifié par le passage graduel, au cours des études, d'une méthode de connaissance relativement simple à une méthode plus compliquée. A la différence du cours principal, le cours spécial de thermodynamique et de physique statistique peut être enseigné dans n'importe quel ordre.

Le livre se compose de trois parties dont la première est consacrée à l'étude des bases théoriques de la thermodynamique, la deuxième décrit les applications de la thermodynamique et la troisième est réservée à la thermodynamique des processus irréversibles.

L'ouvrage contient un grand nombre de problèmes. Une partie de ces problèmes est liée à des matières supplémentaires qui ne sont pas toujours exposées dans le cours et n'ont pas trouvé de place dans le texte principal du manuel. Par rapport aux éditions précédentes, certaines matières traitées ont été complétées ou modifiées. Pour la première fois dans les ouvrages d'enseignement, un chapitre est consacré à la thermodynamique relativiste et à la théorie thermodynamique des indices critiques et un chapitre spécial concerne les erreurs, parfois commises en thermodynamique et dont l'analyse est bien instructive pour l'assimilation.

L'auteur tient à remercier l'académicien N. Bogolioubov, qui a bien voulu discuter avec lui des questions de principe de la thermodynamique et de la physique statistique modernes, ainsi que les membres du séminaire méthodologique à la faculté de physique de l'Université Lomonossov de Moscou, qui ont pris part à la discussion des questions méthodologiques du livre. Il exprime également sa vive gratitude à I. Novikov, membre correspondant de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., qui a bien voulu relire le texte du manuscrit et suggérer de nombreuses améliorations. Enfin, il n'omettra pas de témoigner toute sa gratitude à E. Guévorkian et P. Nikolaev, candidats ès sciences physiques et mathématiques, qui lui ont apporté leur aide à l'occasion de la rédaction de cet ouvrage.

Ivan Bazarov

INTRODUCTION

L'ordre dans lequel sont étudiés les divers cours de physique, tant générale que théorique, est déterminé avant tout par un passage progressif à l'étude des formes de plus en plus complexes du mouvement des constituants structurels de la matière (corps macroscopiques, molécules, atomes, particules élémentaires, champs).

La mécanique étudie les lois régissant la forme de mouvement la plus simple, c'est-à-dire le déplacement relatif des corps dans l'espace au cours du temps.

La thermodynamique et la physique statistique examinent les phénomènes qui se déroulent sous l'action conjuguée d'un très grand nombre de molécules ou d'autres particules en mouvement continu lesquelles constituent tous les corps matériels qui nous entourent. En raison du nombre élevé des particules, leur mouvement désordonné acquiert des qualités nouvelles: dans des conditions ordinaires, les propriétés macroscopiques d'un système constitué d'un grand nombre de particules sont tout à fait indépendantes de la position initiale de ces particules, alors que l'état mécanique du système dépend en grande partie des conditions initiales. C'est un des exemples de loi dialectique sur la transition de la quantité à la qualité: l'augmentation du nombre des particules animées d'un mouvement mécanique dans un système fait naître une forme de mouvement qualitativement nouvelle: l'agitation thermique. L'agitation thermique représente des variations du système dues à sa constitution atomistique et au nombre élevé de ses particules constitutives; elle est liée au mouvement mécanique moléculaire, mais son essence ne se réduit pas à ce seul mouvement.

Le facteur déterminant la possibilité d'une agitation thermique est l'existence d'une forte collectivité de particules et non le mouvement mécanique des particules distinctes du système. En effet, les lois de l'agitation thermique se manifestent non seulement dans des ensembles constitués d'atomes et de molécules, mais également dans des systèmes tels que le rayonnement électromagnétique confiné dans un certain volume (v. § 43) *).

---

*) Les systèmes contenant un grand nombre de particules sont animés d'un mouvement thermique, alors que les particules distinctes connaissent un mouvement mécanique et non thermique.

L'objet de la thermodynamique et de la physique statistique est l'étude de la forme thermique du mouvement de la matière. Ces sciences étudient principalement les lois du mouvement thermique dans des systèmes à l'état d'équilibre thermique (v. § 1), lorsque aucune de leurs parties n'effectue de déplacements macroscopiques par rapport à l'autre, ainsi que les lois qui gouvernent le passage des systèmes à l'état d'équilibre *). Il apparaît donc que l'objet de la thermodynamique est le même que celui de la physique statistique. La différence entre ces deux disciplines porte sur les méthodes d'étude, ce qui nous contraint à les exposer séparément.

Si la thermodynamique étudie les propriétés des systèmes physiques à l'état d'équilibre, en se basant sur trois lois fondamentales appelées *principes de la thermodynamique*, sans utiliser explicitement le concept de la structure moléculaire de la substance, la physique statistique, par contre, en examinant ces propriétés, s'appuie dès le début sur le concept de structure moléculaire des systèmes physiques, en faisant largement recours aux méthodes de la théorie des probabilités.

Le caractère phénoménologique de la thermodynamique (l'absence de liaison avec l'essence moléculaire-cinétique des lois étudiées) conduit d'une part à des résultats importants concernant les propriétés des systèmes physiques, mais limite par ailleurs la profondeur de l'étude de ces propriétés, parce qu'il ne permet pas de mettre en évidence la nature des phénomènes étudiés. C'est pour cette raison que parallèlement au développement de la thermodynamique, on a pu observer la création d'une théorie moléculaire-cinétique des propriétés des systèmes physiques et tous les chercheurs dont les noms sont liés à la thermodynamique ont attaché une grande importance à la justification moléculaire-cinétique de ses résultats.

La thermodynamique constitue un premier pas dans l'étude des lois qui régissent le comportement d'une grande collectivité de particules interagissantes, animées d'un mouvement continu (*lois statistiques*) ; pour une étude plus complète et plus approfondie de ces lois il est nécessaire d'avoir recours aux méthodes statistiques.

Néanmoins, la thermodynamique est une science relativement autonome. Bien que toutes les propriétés des systèmes physiques soient déterminées en dernier ressort par le mouvement moléculaire, la thermodynamique permet d'établir de nombreuses propriétés de ces systèmes sans avoir recours au concept de constitution moléculaire des corps. Les méthodes de la thermodynamique sont suffisantes pour résoudre de nombreux problèmes pratiques. Tout cela limite d'une part le domaine d'application de la thermodynamique, mais

*) Cette partie de la thermodynamique et de la physique statistique est appelée thermodynamique des processus réversibles et thermodynamique statistique.

lui confère d'autre part certains avantages par rapport aux théories moléculaires.

Actuellement il n'existe pas de raisons valables pour tracer une frontière bien précise entre la thermodynamique et la physique statistique; néanmoins, la thermodynamique présente un certain avantage et a recours à des méthodes particulières, ce qui nécessite un exposé séparé, faisant appel aux aspects qualitatifs indispensables de la théorie moléculaire. De par ses principes, la thermodynamique permet sans peine de prendre en compte les lois observées expérimentalement et d'en tirer des conséquences fondamentales. C'est précisément par cette voie qu'il a été possible de prédire, en son temps, la dégénérescence des gaz à basses températures, de développer la théorie des transitions de phase du deuxième ordre et de construire la théorie thermodynamique des phénomènes cinétiques intervenant dans les systèmes physiques (la *thermodynamique des processus irréversibles*). Tout cela démontre que l'isolement et l'indépendance relative de la thermodynamique ne sont pas seulement déterminés par des considérations didactiques.

La thermodynamique est née des besoins de la technique de la chaleur *). Le développement des forces productives a stimulé sa création. Un large emploi de la machine à vapeur au début du XIXe siècle a posé devant la science le problème de l'étude théorique du fonctionnement des machines thermiques afin d'en améliorer le rendement. Cette étude a été effectuée en 1824 par Sadi Carnot, ingénieur et physicien français, qui a démontré des théorèmes permettant d'obtenir le rendement maximal des machines thermiques. Par la suite ces théorèmes ont permis d'énoncer une des lois fondamentales de la thermodynamique, son second principe. Grâce aux recherches effectuées dans les années 40 du XIXe siècle par Mayer et Joule, on a pu établir l'équivalent mécanique de la chaleur et on a découvert, sur cette base, la loi de conservation et de conversion de l'énergie qui porte en thermodynamique le nom de premier principe. Engels l'a appelée la « grande loi fondamentale du mouvement » qui établit les thèses principales du matérialisme. La loi de conservation et de conversion de l'énergie présente aussi bien un aspect quantitatif

*) L'emploi de l'appellation « thermodynamique » n'est pas lié à la notion de dynamique, car ce terme désigne non la science du mouvement de la chaleur, mais la science des « puissances motrices » résultant des processus thermiques. C'est ainsi d'ailleurs qu'était intitulé le premier ouvrage sur la thermodynamique: *Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance* (Sadi Carnot, 1824). Par « puissance motrice » on entend ici l'action utile (le travail) que le moteur peut produire grâce à la chaleur. Ainsi, la thermodynamique est la science qui étudie les lois du mouvement de la chaleur (thermo) et de ses transformations (dynamique) en d'autres formes de mouvement. Il est évident que les propositions visant à donner à la thermodynamique classique (thermodynamique des processus réversibles) le nom de « thermostatique » ou de « thermophysique » ne sont pas justifiées.

qu'un aspect qualitatif. Son aspect quantitatif est l'assertion selon laquelle l'énergie d'un système est une fonction univoque de l'état de ce système, qui se conserve quelles que soient les transformations subies par un système isolé et qui ne se convertit que dans un rapport quantitatif, rigoureusement déterminé par équivalence, d'une forme en une autre. L'aspect qualitatif de la loi s'exprime par l'aptitude, toujours présente, qu'a le mouvement matériel à subir des conversions toujours nouvelles.

Bien que la loi de conservation et conversion de l'énergie (de même que le concept d'énergie lui-même en tant que mesure de mouvement) ne soit valable que pour des formes de mouvement physique (v. § 2) et soit inapplicable aux formes supérieures de mouvement de la matière (mouvement biologique et mouvement social), elle est d'une portée universelle. Ceci provient de la communauté des formes physiques de mouvement : toute forme supérieure de mouvement de la matière contient des formes physiques de mouvement, bien qu'elle ne se réduise pas à ces formes. Si, lors de la transformation d'une forme physique de mouvement en une autre, l'une d'elles disparaît (en partie ou en totalité), alors que l'autre augmente quantitativement (transformation du mouvement mécanique en mouvement thermique, électromagnétique, etc., et inversement), lors de l'apparition d'une nouvelle forme supérieure de mouvement de la matière, les diverses formes physiques de mouvement qui lui ont donné naissance ne disparaissent pas, mais existent en tant qu'unité suprême. La destruction de cette unité conduit à la destruction de la forme plus élevée de mouvement et à la libération des diverses formes physiques de mouvement qui engendrent cette forme supérieure et deviennent maintenant indépendantes et ont l'énergie comme mesure.

On peut conclure que la loi de conservation et de conversion de l'énergie n'est directement applicable qu'aux formes physiques de mouvement de la matière et n'établit l'indestructibilité et les propriétés de transformation mutuelle que de ces formes de mouvement matériel, mais en même temps cette loi constitue une expression scientifique de l'idée philosophique générale selon laquelle la matière et le mouvement ne peuvent être ni créés, ni détruits. Comme le disait Engels, les sciences naturelles contemporaines ont été contraintes d'emprunter à la philosophie la thèse sur l'indestructibilité du mouvement sans laquelle elles ne peuvent plus exister.

En tant que système scientifique fondé sur les travaux de Carnot et sur la loi de conservation et de conversion de l'énergie, la thermodynamique a fait son apparition dans les années 50 du XIX[e] siècle dans les travaux de Clausius et de Thomson (lord Kelvin) qui ont fourni des énoncés modernes du second principe de la thermodynamique et introduit les notions primordiales d'entropie et de température absolue. La méthode d'étude principalement utilisée en ther-

modynamique au XIXe siècle était la *méthode des transformations fermées*.

Les travaux de Gibbs, parus à la fin du XIXe siècle, ont eu une grande importance pour le développement de la thermodynamique. Dans ses travaux, Gibbs a élaboré une nouvelle méthode de recherche thermodynamique (la *méthode des potentiels thermodynamiques*); il a établi les conditions générales d'équilibre thermodynamique et a développé la théorie des phases et de la capillarité.

Au XXe siècle, la thermodynamique est sortie du cadre des exigences initiales de la technique de la chaleur pour étudier, comme il a déjà été dit, les lois qui régissent la forme thermique du mouvement de la matière, principalement dans des systèmes en équilibre et lors de leur passage à l'état d'équilibre.

Le premier principe de la thermodynamique traduit l'aspect quantitatif de la loi de conservation et de conversion de l'énergie relativement aux systèmes thermodynamiques.

Le second principe de la thermodynamique est le principe de l'entropie. L'action de ce principe se manifeste, par exemple, par le passage spontané de la chaleur d'un corps à une température plus élevée sur un corps à une température moins élevée lorsque ces corps sont mis en contact, par l'impossibilité des processus dont le seul résultat serait la transformation de la chaleur en travail, etc.

De même que le premier principe, le second principe de la thermodynamique connaît près d'une dizaine d'énoncés différents, dont la plupart sont équivalents et expriment le contenu total de la loi. La diversité de ces énoncés est liée à la variété de leurs manifestations dans les divers cas concrets. Celui des énoncés qui exprime la loi régissant le phénomène le plus proche de notre expérience, de la pratique, peut être pris comme énoncé de base pour l'établissement et l'analyse de chacune des lois.

En 1906, en se basant sur les résultats de nombreuses études des propriétés des corps à des températures voisines de 0 K, on a établi une nouvelle loi de la nature appelée troisième principe de la thermodynamique. Suivant ce principe, lorsque les températures tendent vers 0 K, les transformations isothermes équilibrées évoluent sans variation d'entropie. Le troisième principe de la thermodynamique présente une grande importance pour le calcul des constantes d'entropie et des constantes chimiques qui prennent des valeurs considérables à toute température.

En se basant sur les trois principes cités, la thermodynamique étudie les propriétés des systèmes réels constitués d'un très grand nombre de particules.

Une contribution fondamentale au développement de la thermodynamique a été apportée par des savants russes. A la fin du XIXe siècle, N. N. Schiller, professeur à l'université de Kiev, a proposé un nouvel énoncé du second principe de la thermodynamique, déve-

loppé en 1909 par le mathématicien allemand C. Carathéodory. En 1928, en analysant les travaux de Schiller et de Carathéodory, T. A. Afanassieva-Ehrenfest a démontré pour la première fois que le second principe de la thermodynamique contient deux propositions indépendantes qui sont des généralisations des données expérimentales et se rapportent d'une part à des états d'équilibre et d'autre part aux processus hors d'équilibre.

Les travaux des savants russes ont aussi joué un rôle important dans l'étude des phénomènes critiques. La notion elle-même de température critique a été introduite pour la première fois par Mendéléev.

Mendéléev a établi que lorsque la température s'approche d'une certaine valeur, la tension superficielle tend vers zéro, de sorte que la différence entre le liquide et la vapeur disparaît. Il a donné à cette température le nom de *température d'ébullition absolue*. Par la suite, les phénomènes critiques ont été étudiés par A. G. Stolétov, M. P. Avenarius et autres. Les physiciens russes V. A. Mikhelson et B. B. Golitsyn ont apporté une contribution importante à la thermodynamique du rayonnement. Golitsyn a introduit le premier la notion de température de rayonnement qui s'est répandue dans les sciences et existe encore de nos jours. D. P. Konovalov, N. S. Kournakov et d'autres se sont occupés de l'application de la thermodynamique à la chimie physique.

Une grande contribution aux recherches thermodynamiques et statistiques a été apportée par les travaux de N. N. Bogolioubov sur les problèmes de la théorie dynamique en physique statistique, les travaux de L. D. Landau sur la théorie de la suprafluidité, les travaux de M. A. Léontovitch sur les fonctions thermodynamiques des états hors d'équilibre, les travaux de V. K. Sémentchenko sur la théorie des solutions et des phénomènes critiques, et bien d'autres encore.

Le présent cours de thermodynamique est construit d'après le plan suivant : d'abord nous établissons et discutons les notions fondamentales et les propositions de départ de la thermodynamique, nous exposons les principes de la thermodynamique et leurs conséquences fondamentales, ensuite nous examinons les méthodes de la thermodynamique et, à l'aide de ces méthodes, nous analysons les applications principales de la thermodynamique.

Les derniers chapitres sont consacrés aux notions de thermodynamique des processus irréversibles.

PARTIE I

BASES THÉORIQUES

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS FONDAMENTALES ET PROPOSITIONS DE DÉPART DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique étudie les lois qui gouvernent la forme thermique du mouvement dans les systèmes à l'état d'équilibre et le passage des systèmes à l'état d'équilibre (thermodynamique classique ou thermodynamique des processus réversibles) et généralise ces lois aux systèmes hors d'équilibre (thermodynamique des processus hors d'équilibre ou thermodynamique des processus irréversibles).

Nous exposons ci-dessous la thermodynamique classique (qu'on appelle généralement thermodynamique tout court à la différence de la thermodynamique des processus irréversibles).

Avant de passer à l'étude des propriétés de divers systèmes, nous expliquerons le contenu des notions thermodynamiques fondamentales et examinerons les postulats de la thermodynamique. Cela nous permettra de déterminer l'importance et les domaines d'application de la thermodynamique.

●

§ 1. Système thermodynamique, paramètres et équilibre thermodynamiques

Tout objet matériel, tout corps constitué d'un grand nombre de particules est appelé *système macroscopique*. Les dimensions des systèmes macroscopiques sont toujours fortement supérieures à celles des atomes et des molécules. Tous les indices macroscopiques qui caractérisent un tel système et son rapport aux corps environnants sont appelés *paramètres macroscopiques*. Parmi ces derniers on peut indiquer les grandeurs telles que la densité, le volume, l'élasticité, la concentration, la polarisation, l'aimantation, etc. On distingue des paramètres macroscopiques externes et internes.

Les grandeurs déterminées par la position des corps extérieurs, qui ne font pas partie d'un système macroscopique considéré, sont dits *paramètres externes* a_i $(i = 1, 2, \ldots)$; ce sont par exemple le volume du système (parce qu'il est déterminé par la position relative des corps extérieurs), l'intensité du champ de force (parce qu'elle

dépend de la position des sources du champ : des charges et des courants, n'entrant pas dans la composition de notre système), etc.

Par conséquent, les paramètres externes sont des fonctions des coordonnées des corps extérieurs.

Les grandeurs déterminées par le mouvement et la distribution dans l'espace de l'ensemble des particules constitutives du système sont appelées *paramètres internes* b_j ($j = 1, 2, \ldots$) ; ce sont par exemple la densité, la pression, l'énergie, la polarisation, l'aimantation, etc. (parce que leurs valeurs dépendent du mouvement et de la position des particules du système et des charges qu'elles renferment).

Comme la position elle-même dans l'espace des particules constituant le système — des atomes et des molécules — dépend de la disposition des corps extérieurs, les paramètres internes sont déterminés par la position et le mouvement de ces particules et par la valeur des paramètres externes *).

L'ensemble des paramètres macroscopiques indépendants définit l'*état du système*, c'est-à-dire la forme de son existence. Les grandeurs indépendantes de l'évolution antérieure du système et déterminées entièrement par son état à un instant donné (c'est-à-dire par l'ensemble des paramètres indépendants) sont appelées *fonctions d'état*.

Un état est dit *stationnaire* si les paramètres du système ne varient pas avec le temps.

Si le système est caractérisé non seulement par la constance dans le temps de tous les paramètres, mais aussi par l'absence de tout flux stationnaire dû à l'action de sources extérieures quelconques, on dit que ce système est *en équilibre* (*à l'état d'équilibre thermodynamique*). On appelle généralement *systèmes thermodynamiques* les systèmes macroscopiques qui sont à l'état d'équilibre thermodynamique. D'une manière analogue, on appelle *paramètres thermodynamiques* les paramètres qui caractérisent le système à l'état d'équilibre thermodynamique.

Les paramètres internes du système se divisent en deux groupes : les paramètres intensifs et les paramètres extensifs. Les paramètres indépendants de la masse ou du nombre de particules contenues dans le système sont dits *intensifs* (pression, température et autres) ; les paramètres dont la valeur est proportionnelle à la masse ou au nombre de particules dans le système sont dits *additifs* ou *extensifs*

*) Remarquons que selon les conditions dans lesquelles se trouve le système, une même grandeur peut être soit un paramètre externe, soit un paramètre interne. C'est ainsi, par exemple que pour une position fixée des parois d'un récipient, le volume V est un paramètre externe, et la pression p, un paramètre interne parce qu'elle dépend des coordonnées et des impulsions des particules du système ; mais si le système est renfermé dans un récipient à piston mobile à pression constante, la pression p sera un paramètre externe, et le volume V un paramètre interne parce qu'il dépend de la position et du mouvement des particules.

(énergie, entropie et autres). Les paramètres extensifs caractérisent le système dans son ensemble, tandis que les paramètres intensifs peuvent prendre des valeurs déterminées en chacun des points du système. Un système dont l'énergie est une fonction non linéaire du nombre de particules n'est pas un système thermodynamique, de sorte que son étude par les méthodes de la thermodynamique existantes n'est en général que très approximative ou même n'est pas justifiée.

Comment les paramètres d'équilibre internes (thermodynamiques) se présentent-ils du point de vue moléculaire?

Pour répondre à cette question, examinons un exemple bien simple. Supposons qu'à l'instant initial un gaz se trouve hors d'équilibre, de sorte que sa densité est différente aux divers points. Au

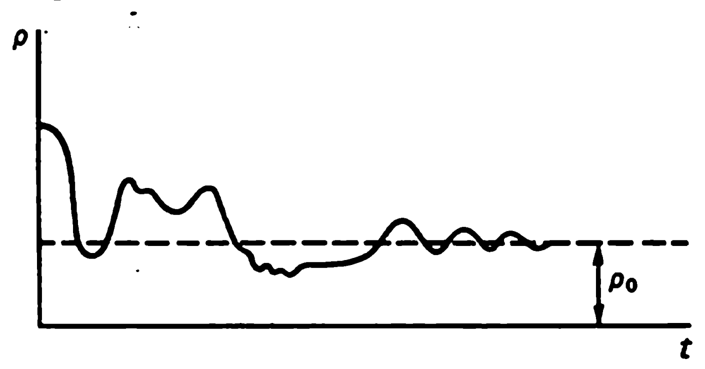


Fig. 1.

cours du temps le gaz commence à passer à l'état d'équilibre (v. § 2) et, en variant sa densité $\rho = m_0 n$ (où m_0 est la masse de la molécule et n, la concentration des molécules) prend une certaine valeur d'équilibre macroscopiquement constante ρ_0 (fig. 1). Elle peut être définie comme égale à la valeur moyenne de la densité ρ pendant un long intervalle de temps T:

$$\rho_0 = \tilde{\rho} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho(t)\, dt.$$

D'une manière analogue, la valeur d'équilibre de tout autre paramètre interne est la valeur moyenne, pendant un grand intervalle de temps, de la fonction des coordonnées et des vitesses, correspondant au paramètre considéré.

La physique statistique permet de calculer les valeurs d'équilibre des paramètres internes du système en partant d'un modèle moléculaire déterminé de la structure de la matière. Il est pourtant possible, sans procéder aux calculs, de mettre en évidence les lois auxquelles obéissent les systèmes à l'état d'équilibre, du fait que dans de nombreux cas les paramètres internes peuvent être déterminés expérimentalement. C'est cette première étape de la théorie des états d'équilibre que représente la thermodynamique.

Les idées basées sur l'expérience macroscopique et concernant les particularités de l'équilibre thermodynamique des systèmes finis sont admises en thermodynamique comme des postulats. En s'appuyant sur ces postulats et à l'aide des lois fondamentales (principes) de la thermodynamique on étudie les propriétés des systèmes en équilibre et les lois que suivent les systèmes lors de leur passage à l'état d'équilibre.

§ 2. Postulats de la thermodynamique et leur analyse

La physique étudie les formes du mouvement les plus simples (mécanique, thermique, électromagnétique, etc.) des éléments structurels correspondants de la matière. La mesure commune à ces formes du mouvement, lorsqu'elles se transforment les unes dans les autres, est appelée *énergie*.

Un système est dit *isolé* s'il ne peut échanger ni énergie, ni matière (le rayonnement y compris) avec l'extérieur.

En thermodynamique, on postule que *le système isolé possède un état d'équilibre thermodynamique auquel il passe avec le temps et qu'il ne peut jamais quitter spontanément* (*premier postulat*, ou *postulat de base, de la thermodynamique*).

Etant le résultat de la généralisation de l'expérience, cette *première proposition de départ de la thermodynamique*, valable pour les systèmes isolés, peut être appelée « principe général » de la thermodynamique parce qu'elle est à la base de toute la thermodynamique et détermine ses domaines de validité.

En physique statistique où l'on tient explicitement compte du mouvement des particules dans le système, le sens du postulat sur l'équilibre thermodynamique du système consiste en ce que pour chaque système isolé (étudié par la thermodynamique) il existe un état macroscopique déterminé, et un seul, qui est le plus souvent créé par les particules en mouvement continu. C'est l'état le plus probable auquel le système passe à la longue. Cela signifie que le postulat sur le passage spontané du système isolé à l'état d'équilibre et sur son séjour dans cet état pendant un temps illimité n'est pas une loi absolue de la nature, mais seulement l'expression du comportement le plus probable du système; le mouvement incessant des particules du système conduit à des écarts spontanés (fluctuations) du système par rapport à son état d'équilibre.

Le comportement probabiliste des systèmes macroscopiques constitués d'un très grand nombre de particules animées de mouvement mécanique est une particularité caractéristique de l'agitation thermique qui la distingue qualitativement du mouvement mécanique classique avec son univocité. Le nombre infini de particules dans les systèmes thermodynamiques rend secondaires les lois mécaniques du

mouvement des particules distinctes et fait apparaître des lois du mouvement pour l'ensemble des particules. Ainsi, en admettant le postulat de base (le premier postulat), la thermodynamique s'impose une limitation et exclut de l'examen les systèmes pour lesquels l'état d'équilibre est impossible (l'évolution de tels systèmes n'aboutit pas à un état d'équilibre), de même que tous les phénomènes liés à de grands écarts spontanés du système par rapport à l'état d'équilibre.

Le principe général de la thermodynamique a pour raison d'être le fait que les écarts relatifs spontanés du système macroscopique par rapport à son état d'équilibre sont, toutes choses étant égales par ailleurs, d'autant plus faibles que le nombre de particules constituant le système est plus élevé, comme le montrent l'expérience et la physique statistique. Comme les systèmes thermodynamiques sont constitués d'un très grand nombre de particules N ($N \approx 10^{23}$), les fluctuations peuvent être négligées dans la plupart des cas, ce qu'on fait en thermodynamique.

Dans les cas où les fluctuations cessent d'être négligeables, les méthodes thermodynamiques deviennent inapplicables et on doit avoir recours à la physique statistique. On constate alors que les conclusions de la thermodynamique sont en désaccord avec celles de la physique statistique, ce qui s'explique par le caractère relatif et limité du premier postulat de la thermodynamique. Cette circonstance montre que les études thermodynamique et statistique ne s'excluent pas l'une l'autre, mais sont complémentaires l'une de l'autre.

Le deuxième postulat de la thermodynamique est lié à d'autres propriétés de l'équilibre thermodynamique considéré comme une forme particulière de l'agitation thermique. L'expérience montre que si l'on met en contact thermique deux systèmes A et B en équilibre, dont les paramètres externes a_i peuvent être égaux ou différents, ils restent en état d'équilibre thermodynamique ou cet équilibre est troublé et, au bout d'un certain temps, ils passent par suite d'échange de chaleur (d'échange d'énergie) à un autre état d'équilibre. En outre, *s'il y a trois systèmes A, B, C en équilibre et si les systèmes A et B sont séparément en équilibre avec le système C, alors les systèmes A et B sont également en équilibre thermodynamique entre eux* (*propriété de transitivité de l'équilibre thermodynamique*).

On en conclut que l'état d'équilibre thermodynamique d'un système est déterminé non seulement par ses paramètres externes a_i, mais également par une grandeur t qui caractérise son état interne. Dans le cas d'un contact thermique entre les différents systèmes en équilibre, l'échange d'énergie a pour résultat que les valeurs de t deviennent égales pour les systèmes et cela tant pour la durée du contact qu'après son élimination *).

---

*) L'énergie de différents systèmes est en général différente.

La propriété de transitivité de l'équilibre thermodynamique permet de comparer les valeurs de la grandeur t de divers systèmes sans les mettre en contact thermique direct, en utilisant un autre corps quelconque, le même pour tous les systèmes. Cette grandeur qui exprime l'état du mouvement interne d'un système en équilibre est appelée *température*. Elle a une seule et même valeur pour toutes les parties d'un système complexe en équilibre, quel que soit le nombre de particules constituant ces parties, et est déterminée par les paramètres externes et l'énergie qui se rapportent à chacune desdites parties. Etant un paramètre intensif, la température sert en ce sens de mesure de l'intensité de l'agitation thermique.

Cette proposition sur l'existence de la température en tant que fonction d'état particulière d'un système en équilibre constitue le *deuxième postulat de la thermodynamique*. On l'appelle parfois *principe zéro* de la thermodynamique parce que pareillement aux premier et second principes qui déterminent l'existence de certaines fonctions d'état, elle établit l'existence de la température pour un système à l'état d'équilibre.

On voit que la température est un paramètre thermodynamiquement équilibré, parce qu'elle n'existe que pour des systèmes à l'état d'équilibre thermodynamique tels que leurs parties n'interagissent pas l'une avec l'autre (c'est-à-dire que l'énergie d'interaction des parties est très inférieure à leur énergie interne propre), si bien que l'énergie du système est égale à la somme des énergies de ses parties. Par conséquent, suivant le deuxième postulat de la thermodynamique l'énergie des systèmes thermodynamiques est une fonction additive. C'est pour cette raison que de grands systèmes soumis aux forces de gravitation ne sont pas des systèmes thermodynamiques parce qu'ils n'obéissent pas au principe d'additivité de l'énergie par suite de l'action à grande distance des forces de gravitation.

On voit que si le premier postulat de la thermodynamique limite d'en bas son applicabilité : au système constitué d'un petit nombre de particules, le deuxième postulat la limite d'en haut : aux systèmes réels, puisque pour des systèmes de dimensions galactiques ce postulat n'est pas valable.

La proposition sur l'existence de la température peut s'énoncer aussi sous la forme suivante. Au § 1 nous avons établi que l'état d'équilibre d'un système thermodynamique se caractérise par des paramètres externes et internes et que les paramètres internes dépendent de la position et du mouvement des molécules du système ainsi que des valeurs des paramètres externes. La proposition sur l'existence de la température établit juste que l'état d'équilibre thermodyna-

mique se détermine par l'ensemble des paramètres externes et par la température *).

Donc, les paramètres internes ne sont pas des paramètres indépendants d'un système en équilibre, bien qu'ils caractérisent son état.

Ainsi, tous les paramètres internes d'un système en équilibre sont des fonctions des paramètres externes et de la température (deuxième postulat de la thermodynamique).

L'énergie du système étant son paramètre interne, elle sera, à l'équilibre, fonction des paramètres externes et de la température. En exprimant à partir de cette fonction la température par l'intermédiaire de l'énergie et des paramètres externes, on peut donner au deuxième postulat de la thermodynamique l'énoncé suivant: *à l'équilibre thermodynamique, tous les paramètres internes du système sont des fonctions des paramètres externes et de l'énergie* **).

Le deuxième postulat de la thermodynamique permet de déterminer la variation de température du corps par la variation de n'importe lequel de ses paramètres internes, ce qui est à la base de la constitution des différents types de thermomètres.

Pour établir laquelle des températures est plus haute et laquelle plus basse, on introduit une condition supplémentaire: on considère que lorsqu'on communique de l'énergie à un corps à paramètres externes constants, la température de ce corps s'élève. Une telle condition supplémentaire, servant à préciser la notion de température, signifie que pour l'énergie interne du système on peut choisir une fonction monotone croissante de la température; un tel choix est réellement possible du fait de l'unicité, vérifiée expérimentalement, de la distribution de l'énergie par les parties du système et de la croissance simultanée de l'énergie des parties lorsque l'énergie totale du système augmente (v. problème 1.1).

---

*) Puisque l'état d'un système thermodynamique se détermine par les paramètres externes et la température, alors que la notion de température (en tant que mesure de l'intensité de l'agitation thermique) est étrangère à la mécanique, les systèmes mécaniques ne sont pas des systèmes thermodynamiques (on peut les considérer de façon formelle comme un cas particulier de systèmes thermodynamiques dont l'intensité de l'agitation thermique est nulle). Il est donc clair que certaines conclusions de la thermodynamique sont inapplicables aux systèmes mécaniques. Ce sont surtout des conclusions liées aux particularités de l'agitation thermique dans les systèmes macroscopiques (irréversibilité, évolution unidirectionnelle des processus naturels). C'est pourquoi, pour éviter des malentendus lors de la définition des notions thermodynamiques, il faut dès le début ne pas considérer les systèmes mécaniques au même titre que les systèmes thermodynamiques et appliquer les conclusions de la thermodynamique aux systèmes mécaniques chaque fois après un examen minutieux parce que le passage des systèmes mécaniques aux systèmes thermodynamiques (statistiques) est lié à un saut qualitatif d'une forme de mouvement à une autre.

**) Les systèmes à l'état d'équilibre dont les paramètres internes sont des fonctions des paramètres externes et de l'énergie sont dits *ergodiques*. La thermodynamique étudie donc des systèmes ergodiques.

Pour la détermination pratique de la température, on est amené à se servir d'une échelle déterminée liée à une substance ou à une autre. Comme paramètre thermométrique on utilise généralement le volume de cette substance et on choisit l'échelle Celsius: la différence entre les volumes du corps en équilibre thermique avec l'eau en ébullition sous la pression atmosphérique normale et avec la glace fondante sous la même pression est divisée en 100 parties égales; chaque division correspond à un degré, la température de la glace fondante étant prise pour 0 °C *).

On appelle *température empirique* d'un corps la mesure, établie par voie expérimentale, de l'écart de l'état thermodynamique de ce corps par rapport à l'état d'équilibre thermique avec la glace fondante soumise à la pression atmosphérique normale.

Les indications de deux thermomètres utilisant des corps thermométriques différents sont en général toujours différentes à l'exception des points de 0 et de 100 °C, de sorte qu'une détermination de la température, comme une mesure objective de l'intensité de l'agitation thermique, comporte un certain degré d'arbitraire.

Cet arbitraire est éliminé en partie si l'on utilise comme substance thermométrique des gaz suffisamment raréfiés (gaz parfaits). Leur coefficient de dilatation thermique ne dépend ni de la température, ni de la nature du gaz. La graduation de l'échelle d'un thermomètre à gaz est la même que celle de l'échelle Celsius, mais pour la température zéro on prend $-1/\alpha$ degrés Celsius (échelle Kelvin).

Désignons par T la température mesurée à l'aide d'un gaz parfait dans l'échelle Kelvin; il est évident que $T = 1/\alpha + t$, où t est la température dans l'échelle Celsius (v. § 14). Les indications de tous les autres thermomètres sont rattachées au thermomètre à gaz **).

Comme il sera montré par la suite, le second principe de la thermodynamique élimine totalement l'arbitraire dans la détermination de la température, en permettant d'établir une échelle des températures absolues (échelle Kelvin) qui ne dépend ni de la substance choisie, ni d'un paramètre thermométrique quelconque.

§ 3. Systèmes homogènes et hétérogènes. Phases et composants

Les multiples systèmes thermodynamiques se divisent tous en deux groupes: les systèmes homogènes et les systèmes hétérogènes.

*) A partir de 1954 l'échelle thermodynamique des températures (échelle Kelvin) est déterminée par un seul point fixe qui est le point triple de l'eau (celui-ci se reproduit avec plus de précision que le point de fusion de la glace), auquel on attribue la température de 273,16 K. La température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale est égale à 273,15 K dans cette échelle.

**) Etant de construction relativement complexe, le thermomètre à gaz n'est utilisé que comme étalon.

On désigne par systèmes *homogènes* des systèmes à l'intérieur desquels les propriétés varient de manière continue lorsqu'on passe d'un endroit à un autre. Un cas particulier des systèmes homogènes est représenté par les systèmes physiquement uniformes, présentant des propriétés physiques identiques dans des parties quelconques choisies arbitrairement et ayant un même volume. Comme exemples de tels systèmes on peut indiquer les mélanges de divers gaz et les solutions tant liquides que solides. De tels systèmes peuvent être le siège de réactions entre les constituants de mélange, de dissociation de gaz et de substance dissoute, de polymérisation (formation de molécules complexes à partir de molécules simples, par exemple, d'une molécule $(C_2H_4O)_3$ à partir de trois molécules C_2H_4O ou d'une molécule d'eau plus complexe $(H_2O)_2$ à partir de deux molécules H_2O, etc.) et de solvatation (orientation des molécules du solvant autour d'un ion ou d'une autre particule du corps dissous). A l'équilibre, les réactions dans de tels systèmes cessent de se produire macroscopiquement. Les lois régissant l'état d'équilibre de tels systèmes sont établies à l'aide des lois de la thermodynamique.

On appelle systèmes *hétérogènes* des systèmes composés de plusieurs corps physiquement homogènes, les propriétés à l'intérieur de tels systèmes variant de façon discontinue. Ces systèmes représentent soit des états d'agrégation différents d'une même substance (glace-eau, eau-vapeur, etc.), soit des modifications cristallines différentes (étain gris-étain blanc et autres), soit des produits différents de dissolution mutuelle (solution aqueuse de sel-sel solide-vapeur), soit enfin les produits de l'interaction chimique de substances différentes (alliage liquide et composé chimique solide de deux métaux).

On appelle *phase* une portion homogène d'un système hétérogène séparée des autres portions par une surface sur laquelle les propriétés quelconques (et les paramètres qui leur correspondent) varient de façon discontinue. Si le système est composé d'un liquide et d'une vapeur, le liquide est une phase et la vapeur en est une autre. On prendra garde à ne pas confondre et identifier les états d'agrégation et les phases. Les états d'agrégation sont au nombre de quatre: solide, liquide, gazeux et plasma, alors que le nombre de phases est illimité ; un même corps chimiquement pur à l'état solide peut se trouver sous plusieurs phases (soufre rhombique et monoclinique, étain gris et blanc et autres). Sous de faibles pressions, lorsque les gaz diffèrent peu des gaz parfaits, il ne peut exister qu'une seule phase gazeuse parce que dans de telles conditions tous les gaz sont aptes à se mélanger l'un avec l'autre dans n'importe quelle proportion en formant un système homogène *). A l'état liquide, plusieurs phases peuvent se trouver en équilibre entre elles, par exemple, l'eau et l'huile, le kérosène et l'eau, etc.

*) A des pressions élevées, la solubilité mutuelle des gaz est limitée.

En plus de la notion de phase, celle de *composant* a aussi de l'importance dans l'étude de l'état d'équilibre des systèmes thermodynamiques (tant hétérogènes qu'homogènes). On appelle *composant* une portion du système dont le contenu ne dépend pas de celui des autres portions. Un mélange de gaz est un système monophasique mais à plusieurs composants: dans un mélange de gaz chimiquement non réagissant il y a autant de composants que ce système contient de gaz différents. L'eau et la glace sont elles aussi des systèmes monophasiques mais à un seul composant parce que l'hydrogène et l'oxygène entrent dans leur composition dans un rapport bien déterminé: la quantité de l'un d'eux dépend de celle de l'autre. Dans le cas général, si une phase contient N substances différentes (éléments chimiques) qui participent à n réactions chimiques, le nombre de composants (substances indépendantes) dans une telle phase est égal à $N - n$.

Un système à deux composants est dit *binaire* ou *double* (mélange de deux gaz, de deux corps liquides ou solides, et autres), un système à trois composants est dit *ternaire* ou *triple*, etc.

§ 4. Transformations en équilibre et hors d'équilibre

Jusqu'ici, nous avons considéré les propriétés des systèmes à l'état d'équilibre thermodynamique, quand aucun des paramètres du système ne varie avec le temps et aucun mouvement macroscopique ne s'effectue à l'intérieur du système.

Si certains paramètres du système varient au cours du temps, on dit que le système subit une transformation. Par exemple, la variation du volume donne lieu au processus d'élargissement (de détente) du système, la variation des caractéristiques du champ extérieur conduit au processus d'aimantation ou de polarisation du système, etc. Si le système est écarté de son état d'équilibre et est abandonné ensuite à lui-même, alors, en vertu du premier postulat de la thermodynamique, il revient à cet état au bout d'un certain temps. Ce processus de passage du système d'un état hors d'équilibre à l'état d'équilibre porte le nom de *relaxation*, et le temps mis par le système pour revenir à l'état d'équilibre s'appelle *temps de relaxation* *).

Une transformation est dite *équilibrée* ou *quasi statique* si tous les paramètres du système varient physiquement d'une manière infiniment lente, de sorte que le système se trouve en permanence dans des états d'équilibre.

*) Le temps de relaxation varie suivant le processus: de 10^{-16} s pour le rétablissement de l'état d'équilibre dans un gaz à plusieurs années pour l'égalisation de la concentration dans les alliages solides. En thermodynamique, on prend la valeur maximale du temps de relaxation au cours duquel l'équilibre s'établit pour tous les paramètres d'un système considéré.

L'indication que lors des transformations quasi statiques tous les paramètres (intensifs et extensifs) varient physiquement de façon infiniment lente rend inutile, pour les études thermodynamiques, l'introduction de la notion de transformations pseudo-équilibrées (dans lesquelles on fait varier artificiellement, d'une quantité finie, les valeurs de certains paramètres intensifs). En outre, comme il résulte de leur définition, les processus quasi statiques non seulement sont physiquement infiniment lents, mais évoluent toujours à partir d'un certain état d'équilibre. Ceci rend inutile de souligner en thermodynamique que tout processus équilibré est un processus quasi statique, alors que tout processus quasi statique (considéré comme infiniment lent) n'est pas un processus équilibré (comme exemple de processus infiniment lent mais non équilibré on indique généralement l'échange de chaleur entre des corps portés à des températures différentes, processus qui peut être ralenti autant que l'on veut en interposant entre les corps une résistance thermique). L'échange de chaleur ralenti entre deux corps à températures différentes n'est pas un processus équilibré et donc n'est pas statique (bien qu'infiniment lent), parce qu'à l'instant initial, lors de la mise en contact thermique des corps, l'équilibre a été troublé.

On appelle variation physiquement infiniment lente ou équilibrée d'un paramètre a une telle variation avec le temps lorsque la vitesse da/dt est beaucoup plus petite que la vitesse moyenne de variation de ce paramètre lors de la relaxation; si par exemple le paramètre a a subi lors de la relaxation une variation Δa et le temps de relaxation est τ, on a pour les processus équilibrés

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}.$$

Si la variation d'un paramètre a se produit pendant un temps t inférieur ou égal au temps de relaxation τ ($t \leqslant \tau$), de telle sorte que

$$\frac{da}{dt} \geqslant \frac{\Delta a}{\tau},$$

un tel processus est dit *non équilibré* ou *non statique*. Le processus de relaxation lui-même est donc non équilibré.

Le concept de processus équilibré et tous les raisonnements qui lui sont liés ne sont possibles que sur la base du principe général de la thermodynamique postulant l'impossibilité d'autodestruction de l'état d'équilibre. En effet, le sens d'évolution d'un processus équilibré ne sera entièrement déterminé par le caractère des actions extérieures que dans le cas où des changements spontanés de l'état thermodynamique du système sont exclus.

L'étude des processus équilibrés présente de l'importance du fait que plusieurs grandeurs importantes (travail, rendement des machines et autres) prennent dans ces processus les valeurs limites maxi-

males possibles (v. §§ 17, 18). C'est pourquoi les conclusions obtenues dans la thermodynamique pour les processus équilibrés jouent en quelque sorte le rôle de théorèmes limites.

§ 5. Energie interne d'un système. Travail et chaleur

Tout système thermodynamique est constitué d'un très grand nombre de particules. L'énergie de ces particules en mouvement et en interaction continus s'appelle *énergie du système*.

L'énergie totale du système est la somme de son énergie externe et de son énergie interne. La partie de l'énergie constituée par l'énergie de mouvement du système pris dans son ensemble et par l'énergie potentielle du système dans le champ de forces extérieures s'appelle *énergie externe*. Le reste de l'énergie totale du système constitue l'*énergie interne*.

En thermodynamique, on n'examine ni le mouvement de l'ensemble du système, ni la variation de son énergie potentielle lors d'un tel mouvement, si bien que par énergie d'un système on entend son énergie interne *). En physique statistique, l'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie des différentes formes du mouvement et de l'énergie d'interaction des particules constituant le système: de l'énergie des mouvements de translation et de rotation des molécules et du mouvement vibratoire des atomes, de l'énergie d'interaction moléculaire, de l'énergie intra-atomique des niveaux électroniques remplis, de l'énergie intranucléaire et autres.

L'énergie interne U est un paramètre interne et donc dépendant, à l'état d'équilibre, des paramètres externes a_i et de la température T: $U = U(a_1, \ldots, a_n; T)$.

Pour la quasi-totalité des corps existant dans la nature la variation de l'énergie interne avec la température est telle que lorsque la température croît indéfiniment, l'énergie interne croît elle aussi indéfiniment. Cela s'explique par le fait que chaque molécule, ou tout autre élément quelconque d'un système thermodynamique « habituel », peut posséder une énergie aussi grande que l'on veut.

Il y a quelques années, on a établi expérimentalement l'existence de systèmes tels que leur énergie interne tend asymptotiquement vers une valeur limite finie lorsque la température s'élève, parce que chacun des éléments d'un tel système a une limite de son énergie maximale possible. De tels systèmes « inhabituels » sont représentés

*) L'énergie de position d'un système placé dans un champ de forces extérieures entre dans la composition de son énergie externe à condition que l'état thermodynamique de ce système reste inchangé lors de son déplacement dans le champ de forces. Si l'état thermodynamique du système varie lors de son déplacement dans le champ de forces, une certaine partie de l'énergie potentielle entrera dans la composition de l'énergie interne du système.

par les ensembles de spins nucléaires de certains cristaux, c'est-à-dire des ensembles de moments magnétiques nucléaires fixés aux nœuds du réseau cristallin et interagissant les uns avec les autres, leur énergie d'interaction avec le réseau étant extrêmement petite par rapport à l'énergie d'interactions spin-spin *).

L'interaction d'un système thermodynamique avec le milieu extérieur donne lieu à un échange d'énergie. Deux procédés différents de transfert d'énergie du système aux corps extérieurs sont alors possibles: avec variation des paramètres externes du système et sans variation de ces paramètres.

Le premier procédé de transmission de l'énergie, lié à la variation des paramètres externes, s'appelle *travail*, et le deuxième procédé, qui s'effectue sans variation des paramètres externes mais avec variation d'un autre paramètre thermodynamique (appelé entropie), est la *chaleur*, et le processus lui-même de transfert d'énergie s'appelle *échange de chaleur* ou *échange thermique* **).

L'énergie transmise par le système avec variation de ses paramètres externes est également appelée *travail* W (mais non quantité de travail), alors que l'énergie transmise au système sans variation de ses paramètres externes est la *quantité de chaleur* Q. Comme il ressort de la définition de la chaleur et du travail, ces deux procédés différents de transfert d'énergie considérés en thermodynamique ne sont pas équivalents. En effet, si le travail W effectué peut être utilisé directement pour augmenter n'importe quelle forme d'énergie (électrique, magnétique, élastique, énergie potentielle d'un système dans un champ, etc.), la quantité de chaleur Q ne peut être utilisée directement, c'est-à-dire sans être préalablement transformée en travail, sauf pour augmenter l'énergie interne du système. Il en résulte que pour transformer le travail en chaleur il suffit d'avoir seulement deux corps dont l'un transmet (avec variation de ses paramètres externes), par le contact thermique, de l'énergie à l'autre corps (sans variation de ses paramètres externes), alors que la transformation de la chaleur en travail nécessite trois corps au moins: le premier corps fournit de l'énergie sous forme de chaleur (source de chaleur), le deuxième corps reçoit de l'énergie sous forme calorifique et cède de l'énergie sous forme de travail (on l'appelle agent ou fluide moteur) et le troisième corps reçoit de la part de l'agent moteur de l'énergie sous forme de travail.

Si le système n'échange ni énergie, ni matière avec l'extérieur, il s'appelle, comme il a déjà été dit, *système isolé*; le système est *ouvert*, s'il échange avec l'extérieur aussi bien de l'énergie que de la matière. Le système est *fermé*, s'il peut échanger avec l'extérieur de

*) Pour certaines propriétés paradoxales de tels systèmes, voir § 32.

**) Le deuxième procédé de transfert d'énergie n'est impossible qu'à 0 K (v. § 21).

l'énergie et non de la matière: Le système est *adiabatiquement isolé* ou *adiabatique*, s'il n'échange aucune chaleur avec l'extérieur.

Le travail W et la quantité de chaleur Q ont les dimensions d'une énergie, mais le travail et la chaleur ne sont pas des formes d'énergie: ils représentent deux procédés différents de transfert d'énergie considérés en thermodynamique et donc caractérisent le processus d'échange d'énergie entre les systèmes. Le travail W et la quantité de chaleur Q ne sont différents de zéro que dans la transformation que subit le système; quant à l'état du système, il n'est pas caractérisé par une valeur quelconque de W ou de Q, si bien que parler d'une réserve de chaleur ou de travail dans un corps n'a pas de sens.

Dans les ouvrages russes il est convenu de considérer le travail W comme positif, quand il est exercé par le système sur les corps extérieurs, et la quantité de chaleur Q est considérée comme positive, si l'énergie est cédée au système sans variation de ses paramètres externes *).

Quand le paramètre a subit, à l'équilibre, une variation infiniment petite, le travail effectué par le système est égal à

$$\delta W = A\,da,$$

où A est une force généralisée conjuguée du paramètre a qui est, à l'équilibre, fonction des paramètres externes a_i et de la température T.

Si le paramètre a subit une variation infiniment petite à l'état hors d'équilibre, le travail $\delta W_{\text{h.e}}$ effectué par le système s'exprime également par

$$\delta W_{\text{h.e}} = A_{\text{h.e}}\,da_{\text{h.e}}.$$

mais dans ce cas la force généralisée $A_{\text{h.e}}$ est en vertu des postulats de la thermodynamique une fonction des paramètres externes a_i, des paramètres internes b_i et de leurs dérivées par rapport au temps.

Si n paramètres externes subissent des variations, le travail accompli par le système a pour expression

$$\delta W = \sum_i A_i\,da_i. \tag{1.1}$$

Comme il résulte de la définition du travail et comme le montre (1.1), l'expression du travail élémentaire ne fait pas intervenir la différentielle de la température (c'est-à-dire que le coefficient dT est nul). Ainsi, l'expression différentielle (1.1) n'est pas une diffé-

*) Les grandeurs Q et W intervenant dans les équations de la thermodynamique signifient, comme il résulte de ce qui précède, non pas un procédé de transfert, mais l'énergie reçue par le système par le procédé correspondant; souvent, on les appelle pourtant tout simplement chaleur et travail et on parle de la transformation de la chaleur en travail et inversement.

rentielle totale d'une fonction quelconque des paramètres d'état du système (v. problème 1.2). C'est la raison pour laquelle le travail élémentaire est noté δW et non dW.

Indiquons des exemples d'expressions du travail élémentaire effectué dans certains cas par le système.

Pendant une détente quasi statique du système soumis à l'action d'une pression uniforme, s'exerçant dans toutes les directions, le travail élémentaire s'exprime par

$$\delta W = p\,dV \quad (A = p,\ a = V),$$

où p est la pression du gaz ou du liquide, dV, l'accroissement de volume du système. Le travail effectué par un gaz pendant sa détente dans le vide est nul parce que dans ce cas le gaz ne surmonte aucune résistance.

Le travail effectué par les forces de tension superficielle lorsque l'aire de la surface varie de $d\Sigma$ est égal à

$$\delta W = -\sigma\, d\Sigma \quad (a = \Sigma,\ A = -\sigma),$$

où σ est la tension superficielle.

La polarisation d'un diélectrique dans un champ électrique est liée à un travail déterminé. Ce travail varie selon le caractère du problème (ce qui détermine le choix de différentes variables indépendantes caractérisant l'état du diélectrique dans le champ électrique), de sorte que pour le calculer on est amené à se servir d'expressions différentes (v. § 50).

Le travail élémentaire effectué par l'unité de volume du diélectrique, lorsque l'intensité **E** du champ électrique varie par suite du déplacement des charges créatrices du champ, s'exprime par

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{E},\ d\mathbf{D}) = -\frac{1}{4\pi}(E_x\, dD_x + E_y\, dD_y + E_z\, dD_z)$$

(dans ce problème, la variable indépendante est l'induction **D**), si bien que $a_1 = D_x$, $a_2 = D_y$, $a_3 = D_z$, $A_1 = -E_x/(4\pi)$, $A_2 = -E_y/(4\pi)$, $A_3 = -E_z/(4\pi)$.

Pour un diélectrique isotrope, quand $\mathbf{D}\uparrow\uparrow\mathbf{E}$, ce travail est égal à

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E\, dD \quad \left(a = D,\ A = -\frac{1}{4\pi} E\right).$$

Le travail de polarisation propre (ou le travail de polarisation au sens propre) δW_p est égal au travail δW diminué du travail $-d\,[E^2/(8\pi)]$ d'excitation du champ dans le vide:

$$\delta W_p = \delta W + d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) = -E\, dP \quad (a = P,\ A = -E).$$

Le travail élémentaire produit par suite de la variation de l'intensité **H** dans un magnétique d'induction **B** est égal à

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{H},\ \mathrm{d}\mathbf{B}) = -\frac{1}{4\pi}(H_x\,\mathrm{d}B_x + H_y\,\mathrm{d}B_y + H_z\,\mathrm{d}B_z)$$

$$\Big(a_1 = B_x,\ a_2 = B_y,\ a_3 = B_z,$$

$$A_1 = -\frac{1}{4\pi}H_x,\quad A_2 = -\frac{1}{4\pi}H_y,\ A_3 = -\frac{1}{4\pi}H_z\Big).$$

Pour un magnétique isotrope ce travail a pour valeur

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}H\,\mathrm{d}B\ \ \Big(a = B,\ A = -\frac{1}{4\pi}H\Big).$$

Le travail d'aimantation proprement dite est

$$\delta W_{\mathrm{p}} = -H\,\mathrm{d}J,$$

où $a = J$ est l'aimantation et $A = -H$.

Le travail élémentaire effectué lors de la déformation uniforme de l'unité de volume d'un corps solide a pour expression

$$\delta W = -\sum_{i,\,j}^{3} \sigma_{ij}\,\mathrm{d}\varepsilon_{ij},$$

où σ_{ij} sont les composantes normales et de cisaillement de la contrainte, ε_{ij}, les composantes de la déformation (de traction et de cisaillement).

Le travail effectué par le système lors de son passage hors d'équilibre de l'état *1* à l'état *2* est toujours inférieur au travail qu'il produit lors du passage de l'état *1* à l'état *2* par voie équilibrée:

$$W_{\mathrm{h.e}} < W.$$

Cela est particulièrement bien visible sur l'exemple de détente et de compression d'un gaz. Pendant la détente hors d'équilibre du gaz la pression extérieure p' est inférieure à la pression d'équilibre initiale p du gaz, de sorte que $p'\,\mathrm{d}V < p\,\mathrm{d}V$. Pendant la compression hors d'équilibre la pression p'' extérieure est au contraire supérieure à la pression d'équilibre et, puisque dans ce cas le travail est négatif, on a également $p''\,\mathrm{d}V < p\,\mathrm{d}V$.

Dans le cas général, ce théorème sur le travail maximal effectué dans les processus en équilibre ne peut être démontré pour tout processus hors d'équilibre qu'en partant du second principe de la thermodynamique.

Bien qu'il existe une différence qualitative profonde entre la notion de travail et celle de quantité de chaleur, ces notions présentent une parenté: elles expriment toutes les deux l'énergie transmise au système avec ou sans variation des paramètres externes.

Cette parenté explique le nom de *travail thermique* qu'on donne souvent à la chaleur. La quantité élémentaire de chaleur δQ reçue par le système dans un processus en équilibre peut s'écrire, de même que le travail élémentaire, sous forme d'un produit de la force généralisée T (la température) par la variation de la coordonnée généralisée S (l'entropie) :

$$\delta Q = T\,dS.$$

Toutefois une justification rigoureuse de cette expression avec démonstration de l'univocité de l'entropie ne peut être donnée qu'à partir du second principe de la thermodynamique.

§ 6. Equations d'état et d'énergie

Le deuxième postulat de la thermodynamique, définissant les paramètres internes du système à l'état d'équilibre comme fonctions des paramètres externes et de la température, conduit à l'existence des équations d'état et d'énergie, c'est-à-dire des équations qui lient la température T, les paramètres externes a_i et un paramètre interne d'équilibre quelconque b_k :

$$b_k = f\,(a_1, \ldots, a_n : T).$$

Si le paramètre interne considéré b_k est l'énergie interne U ($b_k = U$), l'équation

$$U = U\,(a_1, \ldots, a_n : T)$$

s'appelle *équation d'énergie* ou *équation d'état calorifique*. Le qualificatif de « calorifique » utilisé pour désigner cette équation s'explique par le fait que, comme nous le verrons plus loin, cette équation permet de calculer les capacités calorifiques et d'autres grandeurs pareilles qui étaient auparavant généralement exprimées en calories (actuellement on les exprime en joules).

Si le paramètre interne b_k est constitué par une force généralisée A_i ($b_k = A_i$) conjuguée du paramètre externe a_i, les équations

$$A_i = A_i\,(a_1, \ldots, a_n ; T) \quad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

sont appelées *équations d'état thermiques*, parce qu'elles permettent de calculer la température ou équations d'état tout court.

Le nombre total d'équations d'état et d'énergie d'un système est égal au nombre de ses degrés de liberté, c'est-à-dire au nombre de paramètres indépendants caractérisant l'état de ce système. Comme le montre le second principe de la thermodynamique, l'équation d'énergie et chacune des équations d'état prise séparément ne sont pas indépendantes. Elles sont liées par une équation différentielle aux dérivées partielles (v. § 15).

Si les équations d'état et d'énergie sont connues, les principes de la thermodynamique permettent de déterminer toutes les propriétés thermodynamiques du système. Les équations d'état et d'énergie elles-mêmes ne peuvent pas être déduites des principes de la thermodynamique; elles sont établies soit par voie expérimentale, soit par les méthodes de la physique statistique. Cela prouve une fois de plus que la thermodynamique et la physique statistique se prêtent un concours mutuel et qu'il est impossible de les séparer entièrement l'une de l'autre.

Pour étudier les propriétés des systèmes à l'état d'équilibre, la thermodynamique commence par celles des systèmes simples. On désigne par systèmes simples des systèmes à nombre constant de particules, dont l'état se détermine par un seul paramètre externe a et par la température T. En d'autres termes, les systèmes simples sont des systèmes monophasiques déterminés par deux paramètres.

Les équations d'état et d'énergie d'un système simple ont pour expressions respectives

$$A = A(a, T), \quad U = U(a, T).$$

Si $A = p$ est la pression et $a = V$ est donc le volume du système, les équations d'état et d'énergie du système deviennent

$$P = P(V, T), \quad U = U(V, T). \tag{1.2}$$

Pour un système simple tel qu'un gaz parfait, l'équation d'état est celle de Clapeyron-Mendéléev *)

$$pV = \nu RT. \tag{1.3}$$

où $\nu = m/M$ est le nombre de moles de gaz de masse m et M, la masse molaire.

En utilisant la loi de Joule sur l'indépendance de l'énergie interne d'un gaz de son volume à température constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \tag{1.4}$$

on obtient l'équation d'énergie du gaz parfait

$$U = \int C_V \, dT,$$

où C_V est la capacité calorifique à volume constant du gaz.

L'expérience montre que pour un gaz monoatomique parfait la capacité calorifique C_V est indépendante de la température, si bien

*) En réunissant la loi de Boyle-Mariotte et celle de Gay-Lussac, Clapeyron a obtenu en 1834 une équation d'état du gaz parfait $pV = cT$, où la constante c pour une masse donnée du gaz dépend de sa nature. En partant des mêmes lois et de la loi d'Avogadro, Mendéléev a établi en 1874 une équation d'état $pV = (m/M) RT$, où la constante R est la même pour tous les gaz.

que

$$U = C_V T + U_0.$$

Les équations (1.3) et (1.4) du gaz parfait sont faciles à obtenir à partir des conceptions moléculaires et cinétiques, même sans avoir recours à des méthodes statistiques générales. C'est ainsi que la loi (1.4) est une conséquence directe du fait que, pour un système constitué de particules qui n'interagissent pas les unes avec les autres (gaz parfait), l'énergie interne est égale (en moyenne) à la somme des énergies cinétiques de ces particules et est indépendante du volume occupé par le gaz à température constante.

Pour les gaz réels, on a établi empiriquement plus de 150 équations d'état. L'équation la plus simple exprimant le mieux le comportement qualitatif des gaz réels, même lors de leur passage à l'état liquide, est l'équation de Van der Waals

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT.$$

Cette équation diffère de celle de Clapeyron-Mendéléev par deux corrections qui portent sur le volume b des molécules elles-mêmes et sur la pression interne a/V^2 déterminée par l'attraction mutuelle des molécules de gaz (a et b sont des constantes indépendantes de T et V, mais différentes pour divers gaz : pour les gaz à grand a, à T et V constants, la pression est plus faible, et pour les gaz à grand b, elle est plus élevée).

La nécessité d'introduire des corrections de volume dans l'équation (1.3) pour les gaz réels a été justifiée pour la première fois par M. V. Lomonossov qui partait des conceptions moléculaires et cinétiques sur la nature de la chaleur (de l'agitation thermique).

Les équations d'état plus exactes pour les gaz réels sont les *première* et *seconde équations de Dieterici* (v. problèmes 1.10; 1.11)

$$p(V-b) = RTe^{-a/(RTV)},$$
$$\left(p+\frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b) = RT; \qquad (1.5)$$

l'*équation de Berthelot*

$$\left(p+\frac{a}{V^2T}\right)(V-b) = RT$$

et certaines autres.

L'équation d'état et l'équation d'énergie des gaz réels peuvent être établies théoriquement en appliquant les méthodes de la physique statistique.

L'équation d'état pour les gaz réels peut s'écrire sous la forme d'une série suivant des puissances de la densité N/V pour le produit pV (*forme virielle de l'équation d'état*) :

$$pV = RT\left(1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\frac{D}{V^3}+\cdots\right). \qquad (1.6)$$

où B, C, D, . . . sont des fonctions de la température appelées *coefficients viriels* (respectivement deuxième, troisième, etc.). Le premier terme de la série virielle correspond au gaz parfait dont les molécules n'interagissent pas entre elles, le deuxième terme tient compte de l'interaction double (c'est-à-dire entre deux molécules), le troisième terme traduit l'interaction triple (c'est-à-dire entre trois molécules), etc. L'équation (1.6) a été obtenue d'abord en physique statistique à l'aide du théorème sur le viriel *); actuellement cette équation peut être établie directement à l'aide d'une des méthodes principales de la physique statistique (méthode de Gibbs, ou celle de Bogolioubov qui constitue un développement ultérieur de la méthode de Gibbs).

Comme le montre le sens moléculaire des coefficients viriels, la forme virielle (1.6) n'est possible que pour des systèmes dont les forces d'interaction entre les particules admettent le concept lui-même d'interaction double, triple, quadruple, etc. (c'est-à-dire entre deux, trois, quatre, etc., particules indépendamment des autres particules). Cela est vrai dans le cas où le rapport du rayon d'action des forces d'interaction à la distance moyenne entre les particules (ce rapport est proportionnel à la densité N/V) est un paramètre dont la valeur est petite (par rapport à l'unité), ce qui rend possible le développement en série des paramètres internes du système suivant les puissances de ce paramètre. Dans les systèmes dont les forces d'interaction entre les particules sont à grande distance (par exemple, dans le plasma), où chacune des particules interagit simultanément avec l'ensemble des autres particules, la forme virielle de l'équation d'état est impossible (v. § 47).

En tenant compte de la courte portée des forces d'interaction entre les molécules d'un gaz réel, Mayer et Bogolioubov ont obtenu, par des méthodes différentes, l'équation d'état suivante pour les gaz réels:

$$pV = RT\left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n}{V^n}\right),$$

où les coefficients viriels B_n s'expriment par le potentiel d'interaction entre les particules du gaz et par la température. Par exemple, si le potentiel intermoléculaire Φ n'est fonction que de la distance r entre les molécules, le deuxième coefficient viriel pour un gaz contenant N particules s'exprime par

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} \left(e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1\right) r^2\, dr. \tag{1.7}$$

*) Le théorème sur le viriel établit la relation entre l'énergie cinétique moyenne des particules du système occupant un volume fini V et une certaine fonction des forces (appelée viriel de forces) agissant sur ces particules.

En mesurant la fonction $B(T)$, on peut déterminer expérimentalement les paramètres de la fonction potentielle d'interaction.

Le seul fait de l'existence de l'équation d'état permet de déduire des conséquences importantes. En effet, en considérant des transformations d'un système simple pour lesquelles une des variables est fixée, on obtient *trois coefficients thermiques* [*de dilatation* (*de détente*), *de compressibilité*, *d'augmentation de pression* (*d'élasticité*)] :

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

où V_0 et p_0 sont le volume et la pression du système à 0 °C.

L'existence de l'équation d'état conduit à ce que ces coefficients ne sont pas indépendants l'un de l'autre, mais liés par la relation (v. problème 1.8)

$$\alpha = p_0\beta\gamma,$$

qui a de l'importance dans la détermination de γ des corps solides et liquides parce qu'il est pratiquement impossible de chauffer ces corps sans variation de leur volume.

De façon analogue aux trois coefficients thermiques, on introduit *trois coefficients thermodynamiques* [*de dilatation* (*de détente*), *de compressibilité et d'augmentation de pression*] :

$$\alpha_t = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta_t = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma_t = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

PROBLÈMES

1.1. Montrer que l'unicité de la distribution de l'énergie d'un système à l'état d'équilibre entre ses parties et la croissance simultanée de l'énergie de ces parties, lorsque l'énergie totale du système augmente, ces propriétés d'un système en équilibre étant établies expérimentalement, permettent de choisir pour l'énergie interne une fonction monotone croissante de la température.

1.2. Montrer que l'expression différentielle du travail élémentaire $\delta W = \sum_i A_i\, da_i$ n'est pas une différentielle totale d'une fonction quelconque des paramètres d'état d'un système.

1.3. Calculer le travail de vaporisation d'une mole d'eau lorsqu'elle se transforme en vapeur à 100 °C sous la pression atmosphérique normale. Calculer la quantité de chaleur transmise dans ce cas à l'eau.

1.4. Calculer le travail effectué pendant un cycle de renversement d'aimantation d'une unité de volume du noyau d'un solénoïde long en sachant que la surface du cycle d'hystérésis dans le diagramme en coordonnées H, J est égale à S.

1.5. Montrer que le travail élémentaire de polarisation d'une unité de volume d'un diélectrique isotrope est $\delta W = -\frac{1}{4\pi} E\, dD$ et que le travail élémentaire de polarisation proprement dite $\delta W_p = -E\, dP$.

1.6. Soit une corde le long de laquelle se propagent de gauche à droite des ondes transversales de fréquence ν et d'amplitude a. La tension de la corde est T. Calculer le travail effectué pendant une période par une partie de la

corde située à gauche d'un certain point de la corde sur la partie de la corde située à droite de ce point.

1.7. Montrer que tout système simple soumis à l'action d'une force généralisée A (conjuguée d'un paramètre externe] a) vérifie l'identité $\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = -1.$

1.8. Etablir la relation entre les coefficients thermiques α, β et γ.

1.9. A une certaine température $T = T_c$ et une pression $p = p_c$, la différence entre le volume spécifique V_l du liquide et le volume spécifique V_g du gaz disparaît ($V_l = V_g = V_c$). Un tel état de la substance est dit critique et les paramètres T_c, p_c, V_c caractérisant un tel état sont eux aussi dits critiques. Exprimer les paramètres critiques V_c, p_c, T_c du gaz de Van der Waals par l'intermédiaire des constantes a et b de ce gaz et calculer le coefficient critique $s = RT_c/(p_cV_c)$.

1.10. Trouver les expressions des paramètres critiques V_c, p_c, T_c à partir de l'équation de Dieterici $p\,(V - b) = RTe^{-a/(RTV)}$. Calculer le coefficient critique $s = RT_c/(p_cV_c)$ pour cette équation et comparer sa valeur à la valeur expérimentale et à celle obtenue à partir de l'équation de Van der Waals. Montrer que pour de grands volumes l'équation de Dieterici se ramène à l'équation de Van der Waals.

1.11. Calculer le coefficient critique s pour la seconde équation de Dieterici $\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$ et comparer sa valeur à la valeur expérimentale et à celle obtenue à partir de l'équation de Van der Waals.

1.12. Si l'on utilise les paramètres critiques comme unités de pression, de volume et de température, on obtient des variables réduites $\pi = p/p_c$, $\varphi = V/V_c$, $\tau = T/T_c$. L'équation d'état exprimée en termes de ces variables est appelée équation d'état réduite. Obtenir l'équation réduite de Van der Waals et la première équation de Dieterici réduite. Est-il toujours possible d'obtenir une équation d'état réduite à partir d'une équation d'état donnée? Montrer que dans tous les cas où le volume d'un gaz est grand par rapport au volume critique, l'équation de Van der Waals se transforme en équation de Clapeyron-Mendéléev.

1.13. Aux basses températures l'isotherme d'un gaz réel dans le diagramme p, pV présente un minimum appelé point de Boyle. Lorsque la température s'élève, le point de Boyle se déplace d'abord vers le domaine des pressions plus élevées et ensuite vers le domaine des pressions plus faibles. A une certaine température, appelée température de Boyle, le minimum sur l'isotherme se confond avec l'axe d'ordonnées ($p = 0$). Montrer qu'à la température de Boyle le deuxième coefficient viriel d'un gaz réel est nul.

1.14. En utilisant l'équation du gaz de Van der Waals, trouver les valeurs des deuxième et troisième coefficients viriels et la température de Boyle pour ce gaz.

1.15. Connaissant l'expression du deuxième coefficient viriel (1.7), calculer sa valeur lors de l'interaction des molécules considérées comme des sphères solides de diamètre σ:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r < \sigma, \\ 0 & \text{pour } r > \sigma \end{cases}$$

et pour un potentiel d'interaction sous forme d'un puits rectangulaire

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{pour } r > \sigma, \\ -\varepsilon & \text{pour } \sigma < r < R\sigma \ (R \geqslant 1), \\ 0 & \text{pour } r > R\sigma. \end{cases}$$

CHAPITRE 2

LOIS ET ÉQUATIONS FONDAMENTALES DE LA THERMODYNAMIQUE. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique est une science déductive. Ses principaux succès peuvent être caractérisés par le fait qu'en s'appuyant sur les lois empiriques générales — principes de la thermodynamique — elle permet d'obtenir de nombreuses relations entre les grandeurs déterminant l'état des corps.

Les principes de la thermodynamique exprimés sous forme analytique, constituent les équations fondamentales de la thermodynamique.

Discutons le contenu de ces lois principales et des équations fondamentales de la thermodynamique qui les traduisent.

●

§ 7. Equation du premier principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique constitue une expression mathématique de la loi de conservation et de conversion de l'énergie relativement aux systèmes thermodynamiques. Il a été établi comme le résultat des recherches expérimentales et théoriques dans le domaine de la physique et de la chimie, dont l'étape finale a conduit à la découverte de l'équivalence de la chaleur et du travail, c'est-à-dire de ce que la transformation de chaleur en travail et du travail en chaleur s'effectue toujours dans un même rapport quantitatif rigoureusement déterminé.

C'est déjà au XVIIIe siècle qu'on a découvert l'impossibilité du moteur perpétuel (en entendant par un tel moteur un dispositif capable de fournir périodiquement du travail mécanique sans rien emprunter au milieu extérieur).

En 1748 Lomonossov a exprimé dans sa lettre à Euler une idée sur la loi de conservation de la substance et, en la généralisant au mouvement de la matière, il écrivit: « un corps qui, en heurtant un autre corps, l'incite à se mouvoir perd autant de son mouvement qu'il en communique à l'autre ». En 1755 l'Académie des sciences française a déclaré « une fois pour toutes » qu'elle renonçait à examiner tout projet d'un moteur perpétuel. En 1840 le chimiste russe G. I. Hess a formulé la loi selon laquelle l'effet thermique des réactions chimiques est indépendant des réactions intermédiaires. Dans les années 1842 à 1850 de nombreux chercheurs (Mayer, Joule et autres) ont été conduits à la découverte du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail et ont déterminé l'équivalent mécanique de la chaleur.

La découverte du principe de l'équivalence a achevé la dernière étape dans la formation de l'aspect quantitatif de la loi de conservation et de conversion de l'énergie si bien que la date de cette découverte est généralement considérée comme celle de la découverte du premier principe de la thermodynamique.

Le premier principe de la thermodynamique établit: *l'énergie interne d'un système est une fonction univoque de l'état de ce système et ne peut varier que sous une action extérieure.*

En thermodynamique, on considère deux types d'actions extérieures: les actions liées à la variation des paramètres externes du système (le système effectue un travail W) et les actions non liées à la variation des paramètres externes et dues à la variation des paramètres internes ou de la température (une certaine quantité de chaleur Q est communiquée au système).

Cela signifie qu'en vertu du premier principe la variation $U_2 - U_1$ de l'énergie interne du système, lorsqu'il passe sous l'effet des actions

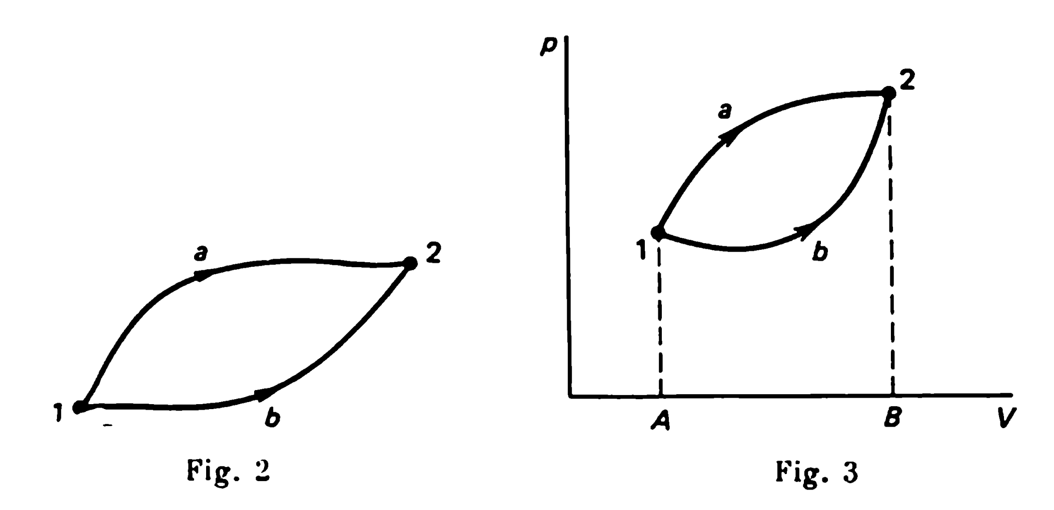


Fig. 2 Fig. 3

extérieures d'un premier état à un deuxième état, est égale à la somme algébrique de Q et W, ce qui s'écrit pour une transformation finie sous la forme de l'équation $U_2 - U_1 = Q - W$ ou

$$Q = U_2 - U_1 + W. \tag{2.1}$$

Pour une transformation élémentaire l'*équation du premier principe* est la suivante:

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \tag{2.2}$$

Suivant le premier principe, la variation $\mathrm{d}U$ de l'énergie interne du système, lorsqu'il passe par une transformation élémentaire d'un état à un autre état infiniment voisin, est une différentielle totale et donc la variation finie $U_2 - U_1$ de cette énergie sera la même, quel que soit le chemin suivi par le système pour passer de l'état *1* à l'état *2* (fig. 2), chemin que nous avons désigné par a ou b, mais dans ce cas Q et W seront différents. Cela signifie qu'à la différence de U le travail W et la quantité de chaleur Q ne sont pas des fonctions d'état du système, mais caractérisent la transformation subie par le système, c'est-à-dire sont des fonctions de la ligne ou des fonctionnelles. Le fait que l'expression du travail élémentaire

δW n'est pas une différentielle totale est établi dans le cas général sur la base du second principe de la thermodynamique (v. problème 1.2), alors que le fait que l'expression différentielle de δQ, n'est pas une différentielle totale découle directement de l'équation du premier principe (2.2).

La dépendance de Q et W envers le chemin suivi est visible sur l'exemple bien simple de détente d'un gaz. Le travail effectué par le système lorsqu'il passe de l'état *1* à l'état *2* suivant le chemin *a* (fig. 3) est représenté par la surface limitée par le contour *A1a2BA* :

$$W_a = \int_{1(a)}^{2} p(V, T)\, dV,$$

et le travail effectué sur le chemin *b* par la surface limitée par le contour *A1b2BA* :

$$W_b = \int_{1(b)}^{2} p(V, T)\, dV.$$

Puisque la pression dépend non seulement du volume, mais également de la température, le travail fourni lors des variations différentes de la température sur le chemin *a* ou *b* lors du passage d'un même état initial (p_1, V_1) à un même état final (p_2, V_2) sera différent. Il en résulte que dans la transformation fermée (cycle) *1a2b1* le travail effectué par le système est non nul. Ceci est la base de fonctionnement de tous les moteurs thermiques.

Comme il découle du premier principe de la thermodynamique, le travail peut être accompli soit au prix d'une variation de l'énergie interne, soit aux dépens d'une certaine quantité de chaleur fournie au système. Si le système subit une transformation fermée, les états initial et final sont les mêmes, $U_2 - U_1 = 0$ et $W = Q$, c'est-à-dire que dans une transformation fermée le travail ne peut être effectué qu'aux frais de la chaleur reçue par le système de la part des corps extérieurs.

C'est pour cette raison que le premier principe est souvent énoncé par l'*impossibilité du moteur perpétuel de première espèce*, c'est-à-dire d'un dispositif capable de fournir périodiquement du travail sans emprunter de l'énergie au milieu extérieur.

La proposition établissant l'impossibilité du moteur perpétuel de première espèce peut être inversée : le travail ne peut être ni créé de rien (sans dépense d'énergie) ni transformé en rien (sans dégagement d'énergie).

L'équation du premier principe sous la forme de (2.1) ou (2.2) est valable aussi bien pour les processus en équilibre que pour ceux hors d'équilibre.

Compte tenu de l'expression (1.1) du travail élémentaire δW effectué lors des processus en équilibre, l'équation (2.2) du premier principe pour une transformation élémentaire prend la forme suivante :

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i \, \mathrm{d}a_i \tag{2.3}$$

ou encore, puisque l'état du système se détermine par les paramètres externes a_i et la température T,

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, \ldots, a_n} \mathrm{d}T + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_k, T} + A_i\right] \mathrm{d}a_i. \tag{2.4}$$

L'équation (2.4) montre que l'expression différentielle de δQ est une forme linéaire en différentielles totales des variables indépendantes T, $a_1, \ldots, a_n$, c'est-à-dire une forme pfaffienne. Suivant les équations (2.2) et (2.3) du premier principe de la thermodynamique, la quantité de chaleur élémentaire δQ est égale à la somme de la différentielle totale $\mathrm{d}U$ et de la différentielle partielle δW et donc la forme pfaffienne de δQ n'est pas une différentielle totale d'une fonction quelconque des paramètres d'état du système. Cette forme différentielle contient-elle un facteur intégrant et qu'est-ce que cela signifie physiquement sont les questions résolues sur la base du second principe de la thermodynamique. Comme il résulte de (2.1) à (2.3), l'équation du premier principe ne permet de déterminer l'énergie interne $U(a_1, \ldots, a_n; T)$ de l'état $(a_1, a_2, \ldots, a_n; T)$ qu'à une constante additive $U(a_1^0, \ldots, a_n^0; T^0)$ près, cette constante dépendant du choix de l'état initial $(a_1^0, \ldots, a_n^0; T^0)$. Pour la thermodynamique cela est tout à fait suffisant parce que les relations qu'elle établit ne font intervenir que les variations d'énergie.

Passons maintenant à l'étude de certaines conséquences et applications du premier principe de la thermodynamique.

§ 8. Capacités calorifiques et chaleurs de variation isotherme des paramètres externes

Les propriétés des systèmes (et les grandeurs qui caractérisent ces propriétés) étudiées en thermodynamique peuvent être divisées en deux classes : les propriétés thermiques et les propriétés calorifiques. Les propriétés (grandeurs) qui se déterminent uniquement par l'équation d'état du système sont dites *thermiques*, alors que les propriétés qui se déterminent soit seulement par l'équation d'énergie, soit par les équations d'état et d'énergie conjointement sont dites *calorifiques*. Les propriétés (les grandeurs) calorifiques sont représentées avant tout par les capacités calorifiques et les chaleurs de variation isotherme des paramètres externes.

On appelle *capacité calorifique* d'un système la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier la température de ce système de 1 K, c'est-à-dire que

$$C \equiv \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}.$$

Puisque la quantité de chaleur δQ nécessaire pour faire varier de $\mathrm{d}T$ la température du système dépend du caractère de la transformation subie par le système, la capacité calorifique C du système dépend elle aussi des conditions dans lesquelles on détermine $\delta Q/\mathrm{d}T$. Ceci signifie que la capacité calorifique est une fonction non pas de l'état du système mais de la transformation subie par le système: suivant le processus de chauffage un même système peut avoir des capacités calorifiques différentes. La valeur de C varie numériquement dans les limites de $-\infty$ à $+\infty$. Les plus importantes au point de vue pratique sont la capacité calorifique à pression constante C_p et la capacité calorifique à volume constant C_V.

A la définition de la capacité calorifique est étroitement liée la notion de thermostat largement utilisée en thermodynamique. On appelle *thermostat* un corps dont la capacité calorifique est si grande ($C \to \infty$) que sa température reste constante lors de l'échange de chaleur avec un système quelconque.

Quand on parle d'un système placé dans une enceinte thermostatée, on a en vue un système dont la température est maintenue constante lors de toutes les transformations (détente, aimantation, etc.) qu'il subit.

Le premier principe de la thermodynamique permet de trouver les valeurs des différentes capacités calorifiques et d'établir les relations qui les lient si les équations d'état et d'énergie du système sont connues. En effet, soient données les équations d'état $A = A(a, T)$ et $U = U(a, T)$ d'un système simple dont l'état se détermine par le paramètre externe a et la température T. Alors à partir de l'équation du premier principe

$$\delta Q = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$$

ou

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\mathrm{d}a$$

on obtient

$$C \equiv \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T},$$

d'où

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \tag{2.5}$$

$$C_A=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T+A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A,$$
$$C_A-C_a=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T+A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \quad (2.6)$$

Si $A = p$ et $a = V$, alors

$$C_p-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (2.7)$$

Ces expressions des capacités calorifiques et de leur différence montrent que pour calculer C_V il suffit de connaître la seule équation d'énergie, alors que la détermination de C_p et de $C_p - C_V$ exige que l'on connaisse les équations d'état et l'équation d'énergie de la substance. En établissant la relation entre ces équations d'état, le second principe de la thermodynamique rend inutile la connaissance de l'équation d'énergie pour la détermination de $C_p - C_V$ (v. § 15). D'après la définition de la notion de « température plus haute » on adopte en thermodynamique $C_V = (\partial U/\partial T)_V > 0$ (et en général $C_a = (\partial U/\partial T)_a > 0$).

Pour un gaz parfait l'équation d'état est celle de Clapeyron-Mendéléev (1.3).

Quant à l'équation d'énergie d'un gaz parfait, elle peut se déduire des expériences de Gay-Lussac et de Joule-Thomson. Suivant ces expériences, lorsqu'un gaz raréfié se détend dans le vide sans réception de chaleur ($\delta Q = 0$), sa température reste inchangée. Il en résulte la loi de Joule: *l'énergie du gaz parfait à température constante est indépendante du volume qu'il occupe* *). En effet, puisque lors d'une telle détente $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$ et donc, en vertu du premier principe, $\mathrm{d}U = 0$, l'équation $\mathrm{d}U=(\partial U/\partial T)_V\,\mathrm{d}T + (\partial U/\partial V)_T\,\mathrm{d}V = 0$ donne pour $\mathrm{d}T = 0$ (conformément aux expériences de Gay-Lussac) $(\partial U/\partial V)_T = 0$. On a donc pour un gaz parfait

$$\mathrm{d}U=(\partial U/\partial T)_V\,\mathrm{d}T=C_V\,\mathrm{d}T, \quad U=\int C_V\,\mathrm{d}T.$$

Les résultats de l'expérience montrent que pour des gaz parfaits monoatomiques la capacité calorifique C_V est indépendante de la température, alors que pour d'autres gaz parfaits la capacité calorifique C_V varie faiblement avec la température, ce qui est facile à comprendre si l'on part des conceptions moléculaires de gaz parfaits polyatomiques.

En considérant C_V des gaz parfaits (monoatomiques) comme constante, nous obtenons l'équation d'énergie

$$U = C_VT + U_0. \quad (2.8)$$

*) Si l'on détermine la température T à partir de l'équation (1.3) et qu'on la porte dans l'expression (2.8), on obtient $U = C_VpV/(\nu R) + U_0$, c'est-à-dire que l'énergie interne du gaz parfait sera une fonction de la pression et du volume et donc $(\partial U/\partial V)_p \neq 0$.

A partir de l'équation de Clapeyron-Mendéléev et de la loi de Joule pour les gaz parfaits nous trouvons

$$C_p - C_V = \nu R,$$

d'où, pour les capacités calorifiques molaires ($\nu = 1$)

$$C_p - C_V = R,$$

pour les capacités calorifiques spécifiques (appelées également chaleurs spécifiques)

$$C_p - C_V = R/M,$$

et pour la différence de capacités calorifiques par molécule de gaz

$$C_p - C_V = R/N_A = k.$$

Ici, $R = 8{,}314$ J/(K·mole) est la constante molaire des gaz parfaits; M, la masse molaire du gaz; N_A, la constante d'Avogadro; $k = 1{,}38\cdot10^{-23}$ J/K est la constante de Boltzmann.

Dans le cas de systèmes complexes où $A_i = A_i\,(a_1, \ldots, a_n\,;\,T)$ et $U = U\,(a_1, \ldots, a_n\,;\,T)$ $(i = 1, 2, 3, \ldots, n)$, la capacité calorifique a pour expression

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, \ldots, a_n} + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_1, \ldots;\, T} + A_i\right] \frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}T}.$$

A partir de cette expression on peut déterminer les capacités calorifiques de la forme $C_{a_1, \ldots, a_k}$, $C_{A_1, \ldots, A_k}$, etc.

En plus des capacités calorifiques, il existe une autre grandeur calorifique importante que l'on appelle *chaleur de variation isotherme d'un paramètre externe quelconque du système.* C'est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter d'une unité la valeur de ce paramètre à température et autres paramètres externes constants:

$$l_{a_i} = (\delta Q/\partial a_i)_{a_1, \ldots, a_n;\, T}.$$

Par exemple, lors de la détente cette quantité de chaleur a pour valeur

$$l_V = (\delta Q/\partial V)_{a_1, \ldots, a_n;\, T}.$$

De l'équation du premier principe de la thermodynamique

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_1, \ldots, a_n} \mathrm{d}T + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right) + A_i\right)\Big]\,\mathrm{d}a_i$$

il s'ensuit que la chaleur de variation d'un paramètre externe (à $T = \mathrm{C^{te}}$)

$$l_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_1, \ldots, a_{i-1}, a_{i+1}, \ldots, a_n;\, T} + A_i \quad (i = 1, 2, 3, \ldots, n). \quad (2.9)$$

et la chaleur de détente isotherme

$$l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{a_1, \ldots, a_n; T} + p.$$

Il est évident que pour un gaz parfait la chaleur de détente est numériquement égale à la pression:

$$l_V = p.$$

En utilisant l'expression (2.5) pour la capacité calorifique et l'expression (2.9) pour la chaleur de variation d'un paramètre externe, écrivons l'équation (2.4) du premier principe sous la forme

$$\delta Q = C_{a_1, \ldots, a_n} \mathrm{d}T + \sum_i l_{a_i} \mathrm{d}a_i.$$

§ 9. Principales transformations thermodynamiques et leurs équations

Tout système thermodynamique (simple ou complexe) peut subir trois transformations: *isotherme* ($T = \mathrm{C^{te}}$), *adiabatique* ($\delta Q = 0$) et *polytropique* ($C = \mathrm{C^{te}}$). Le nombre et le caractère d'autres transformations dépendent de la nature du système considéré.

Un système simple caractérisé par un paramètre externe a et un paramètre de force A conjugué de a peut subir en plus de ces trois transformations encore une transformation à $a = \mathrm{C^{te}}$ et une transformation à $A = \mathrm{C^{te}}$. Les systèmes complexes peuvent subir un plus grand nombre de transformations différentes. Si le paramètre externe du système est son volume ($a = V$ et donc $A = p$), la transformation évoluant à $V = \mathrm{C^{te}}$ est dite *isochore*, et celle évoluant à $p = \mathrm{C^{te}}$ s'appelle transformation *isobare*. Ces cinq transformations (isotherme, adiabatique, polytropique, isochore et isobare) sont considérées en thermodynamique comme les transformations principales, la transformation adiabatique étant évidemment un cas particulier de la transformation polytropique *).

La relation fonctionnelle entre deux des trois grandeurs T, V, p (c'est-à-dire entre T et V, T et p, p et V) d'un système simple lors d'une transformation est appelée équation de cette transformation. Les équations des transformations isotherme, isochore et isobare s'obtiennent directement (sans avoir recours au premier principe) à partir de l'équation d'état de tout système simple respectivement pour $T = \mathrm{C^{te}}$, $V = \mathrm{C^{te}}$ et $p = \mathrm{C^{te}}$:

$$f_{T=\mathrm{C^{te}}}(p, V, T) = 0, \quad f_{V=\mathrm{C^{te}}}(p, V, T) = 0, \quad f_{p=\mathrm{C^{te}}}(p, V, T) = 0.$$

*) Du point de vue formel la transformation isotherme peut être considérée elle aussi comme un cas particulier de la transformation polytropique ($C = \infty$).

Pour un gaz parfait dont l'équation d'état est celle de Clapeyron-Mendéléev, on trouve

$pV = C^{te}$ (équation de l'isotherme);

$p = cT$, $c = R/V$ (équation de l'isochore);

$V = c_1 T$, $c_1 = R/p$ (équation de l'isobare).

Pour ce qui est des équations des transformations adiabatique et polytropique, elles ne peuvent pas être obtenues en utilisant la seule équation d'état. Les équations de ces transformations peuvent être établies à l'aide du premier principe de la thermodynamique en utilisant aussi l'équation d'énergie (puisque ni l'élément de quantité de chaleur δQ, ni la capacité calorifique qui déterminent ces transformations n'entrent dans l'équation d'état).

Cherchons l'équation de la courbe polytropique et son cas particulier, l'équation de l'adiabatique pour tout système simple et pour un gaz parfait.

Dans la transformation polytropique, $C = \delta Q/\mathrm{d}T = C^{te}$ et $\delta Q = C\,\mathrm{d}T$ (pour la transformation adiabatique $C = 0$). Suivant le premier principe de la thermodynamique, pour un système simple $\delta Q = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$, si bien que pour la courbe polytropique on a

$$C\,\mathrm{d}T = C_a\,\mathrm{d}T + [(\partial U/\partial a)_T + A]\,\mathrm{d}a.$$

En se servant de (2.6), on obtient

$$(C - C_a)\,\mathrm{d}T = \frac{C_A - C_a}{(\partial a/\partial T)_A}\,\mathrm{d}a.$$

Si $C \neq C_a$, on a

$$\mathrm{d}T + \frac{C_A - C_a}{C_a - C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0. \qquad (2.10)$$

C'est une équation différentielle de la transformation polytropique en variables T et a. Pour trouver l'équation différentielle de la courbe polytropique en variables A et a, il convient de trouver $\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a$ à partir de l'équation d'état $T = T(A, a)$ et de l'introduire dans la formule (2.10). Il vient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \frac{C_A - C}{C_a - C}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0.$$

On en tire l'équation différentielle de l'adiabatique ($C = 0$) pour un système simple sous la forme suivante:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \mathrm{d}A + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A \mathrm{d}a = 0,$$

où $\gamma = C_A/C_a$.

L'intégration des équations des courbes polytropique et adiabatique exige que l'on connaisse tant l'équation d'état [pour détermi-

ner $(\partial T/\partial A)_a$ et $(\partial T/\partial a)_A$] que l'équation d'énergie (pour déterminer C_A et C_a).

Si le système est soumis à une force de pression omnidirectionnelle ($A = p$ et $a = V$), les équations de la courbe polytropique *) et de la courbe adiabatique auront pour expressions respectives

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \frac{C_p - C}{C_V - C}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V = 0, \qquad (2.11)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V = 0. \qquad (2.12)$$

Dans le cas d'un gaz parfait C_p et C_V dépendent, en vertu de la loi de Joule, uniquement de la température; de plus, pour les gaz monoatomiques $\gamma = {}^5/_3$ et ne dépend pas de la température, alors que pour les gaz biatomiques ce coefficient diminue lorsque T s'élève, et vaut 1,4 à la température ordinaire.

Dans le cas d'un gaz monoatomique parfait, si l'on introduit dans l'équation différentielle de la transformation polytropique les dérivées $(\partial T/\partial p)_V$ et $(\partial T/\partial V)_p$ déterminées à partir de l'équation de Clapeyron-Mendéléev, on obtient après l'intégration l'équation de la courbe polytropique

$$pV^n = \mathrm{C^{te}},$$

où $n = (C_p - C)/(C_V - C)$ est l'*exposant polytropique*.

L'équation de l'adiabatique de ce gaz

$$pV^\gamma = \mathrm{C^{te}} \qquad (2.13)$$

est connue sous le nom d'*équation de Poisson*. En variables V et T, l'équation de l'adiabatique d'un gaz parfait est de la forme

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{C^{te}},$$

et dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, elle devient

$$TV^{2/3} = \mathrm{C^{te}}.$$

Puisque les capacités calorifiques C_V et C_p d'un gaz parfait monoatomique ne dépendent pas de la température et sont constantes, les transformations isochore et isobare d'un tel gaz (et de lui seul) sont des transformations polytropiques.

Les équations des transformations équilibrées peuvent être représentées graphiquement dans un plan en coordonnées correspondantes. Un des diagrammes les plus employés en thermodynamique est le diagramme de travail représenté en coordonnées V (axe d'abs-

*) Il n'est pas difficile de s'assurer que les équations différentielles des transformations isobare et isochore ne peuvent être obtenues à partir de l'équation (2.11) de la transformation polytropique.

cisses) et p (axe d'ordonnées). Un élément de surfarce dans ce plan représente le travail.

Par chacun des points du plan V, p on peut mener une isotherme et une adiabatique. L'inclinaison de ces courbes sur l'axe d'abscisses se détermine respectivement par les dérivées $(\partial p/\partial V)_T$ et $(\partial p/\partial V)_S$ qui sont calculées à partir de l'équation d'état thermique et de l'équation de l'adiabatique de la substance donnée.

Pour l'isotherme d'un gaz parfait, $(\partial p/\partial V)_T = -p/V$, et pour l'adiabatique d'un tel gaz, $(\partial p/\partial V)_S = -\gamma p/V$, si bien que

$$(\partial p/\partial V)_S = \gamma\,(\partial p/\partial V)_T. \qquad (2.14)$$

Puisque $\gamma = C_p/C_V > 1$, l'adiabatique d'un gaz parfait dans le plan V, p est toujours inclinée sur l'axe d'abscisses plus fortement

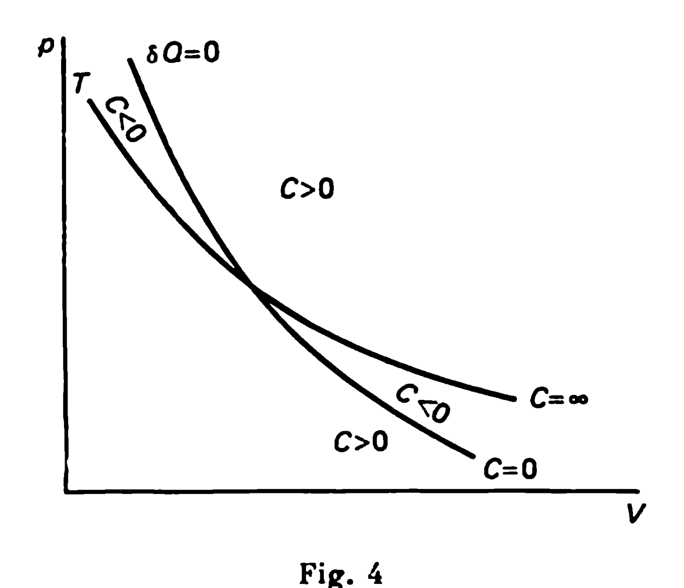


Fig. 4

que l'isotherme (fig. 4). Comme il sera montré au paragraphe suivant, la relation (2.14) est valable non seulement pour un gaz parfait mais également pour toute autre substance.

§ 10. Relation entre les modules d'élasticité et les capacités calorifiques

Le premier principe de la thermodynamique permet d'établir la liaison entre les modules d'élasticité et les capacités calorifiques.

Le *module d'élasticité* d'un système détermine la variation de la pression (de l'élasticité) rapportée à la variation relative du volume de ce système et est égal à l'inverse du coefficient de compressibilité:

$$K = -\frac{dp}{dV/V} = -V\frac{dp}{dV}.$$

Pour que K soit positif (comme nous le verrons, pour des états stables, $\mathrm{d}p$ et $\mathrm{d}V$ ont des signes contraires), on a mis le signe « — ». Le module d'élasticité se détermine par la valeur de la dérivée $\mathrm{d}p/\mathrm{d}V$ qui dépend des conditions dans lesquelles est effectuée la compression.

Ce sont les modules d'élasticité *isotherme* et *adiabatique*:

$$K_T = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \text{ et } K_S = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,$$

qui sont les plus employés. Le rapport de ces modules est

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{(\partial p/\partial V)_S}{(\partial p/\partial V)_T}.$$

De l'équation différentielle de l'adiabatique (2.12) on tire

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma\frac{(\partial T/\partial V)_p}{(\partial T/\partial p)_V},$$

et de l'équation d'état $T = T(V, p)$:

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p,$$

ce qui donne pour la transformation isotherme ($\mathrm{d}T = 0$)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{(\partial T/\partial V)_p}{(\partial T/\partial p)_V}.$$

On en déduit

$$\frac{(\partial p/\partial V)_S}{(\partial p/\partial V)_T} = \gamma \tag{2.15}$$

et donc

$$K_S/K_T = \gamma,$$

c'est-à-dire que pour toute substance le rapport des modules d'élasticité adiabatique et isotherme est égal au rapport des capacités calorifiques C_p/C_V. Comme $\gamma \geqslant 1$ (v. § 15), on a $K_S \geqslant K_T$ et $(\partial p/\partial V)_S \geqslant (\partial p/\partial V)_T$. En mesurant expérimentalement les valeurs de K_S et K_T, on peut trouver la valeur de γ.

La relation (2.15) montre qu'elle coïncide avec (2.14) pour un gaz parfait et que dans le plan V, p l'isotherme d'aucune substance ne peut avoir une pente plus forte que celle de l'adiabatique et donc avoir plusieurs points communs avec l'adiabatique. Mais en plus d'une simple intersection elle peut être tangente à l'adiabatique *) avec une intersection obligatoire ou se confondre avec elle sur une portion finie.

*) Ceci aura lieu pour $\gamma = 1$, ce qui s'observe pour l'eau sous la pression atmosphérique normale et à 4 °C (v. § 15) ainsi que pour le caoutchouc et l'iodure d'argent à des températures déterminées.

PROBLÈMES

2.1. En utilisant l'équation du premier principe de la thermodynamique, établir la *règle de Hess*: *l'effet thermique d'une réaction chimique se déroulant soit à volume constant V, soit à pression constante p ne dépend pas des réactions intermédiaires et se détermine uniquement par les états initial et final des substances réagissantes.* Signaler l'importance de la règle de Hess pour la chimie physique.

2.2. La quantité de chaleur dégagée lors de la formation de l'eau à partir des produits réactifs est $Q_1 = 287$ kJ/mole et la chaleur de vaporisation de l'eau $Q_2 = 40$ kJ/mole. Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour la formation de la vapeur d'eau à partir des produits réactifs.

2.3. La quantité de chaleur Q d'une réaction se déroulant à volume constant ou à pression constante dépend de la température. Calculer $(\delta Q/\partial T)_V$ et $(\delta Q/\partial T)_p$. Calculer la variation de la chaleur de combustion d'une mole d'hydrogène avec formation de l'eau, si la température s'élève de 1 °C.

2.4. Une des méthodes expérimentales les plus précises permettant de déterminer le rapport $\gamma = C_p/C_V$ consiste à mesurer la vitesse u du son dans le gaz à analyser. Etablir la relation entre la vitesse du son, le rapport γ des capacités calorifiques et le module d'élasticité isotherme, sachant que la vitesse du son dans un milieu élastique $u = \sqrt{K/\rho}$ (K est le module d'élasticité, ρ, la densité du milieu). Calculer la vitesse du son dans l'air à 0 °C et déterminer sa variation avec la température.

2.5. Calculer la différence entre les capacités calorifiques $C_H - C_J$ pour un paramagnétique parfait.

2.6. Trouver l'équation de l'adiabatique d'un paramagnétique parfait.

2.7. Déterminer la capacité calorifique d'un gaz parfait dans les transformations suivantes:

a) $pV^2 = C^{te}$; b) $p^2V = C^{te}$; c) $p/V = C^{te}$.

2.8. Soit une mole de gaz parfait enfermé dans un cylindre non limité par le haut, placé dans un champ de gravitation uniforme. Calculer la capacité calorifique du gaz.

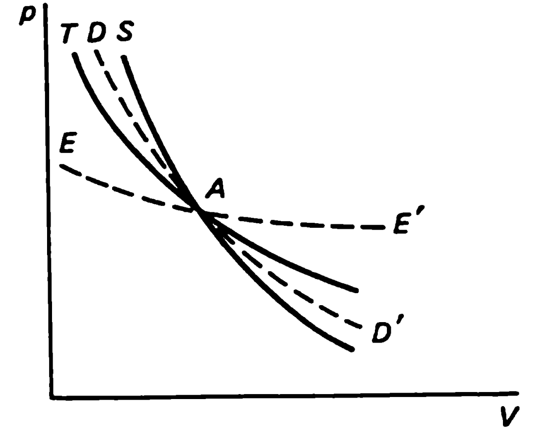


Fig. 5

2.9. L'air de 5 m² de volume sous la pression $p_1 = 4{,}052\cdot10^5$ Pa à $t_1 = 60$ °C subit une détente polytropique jusqu'au volume triple et la pression $p_2 = 1{,}013\cdot10^5$ Pa. Calculer l'exposant polytropique, le travail de détente, la quantité de chaleur et la variation de l'énergie interne dans cette transformation.

2.10. Soient une isotherme T et une adiabatique S d'un gaz parfait menées par un certain point A dans le plan en coordonnées V, p (fig. 5). Montrer que les transformations polytropiques (courbes DAD' et EAE') évoluent pour une capacité calorifique respectivement négative et positive.

2.11. Expliquer pourquoi la température de la troposphère baisse avec l'altitude et, en considérant l'air comme un gaz parfait, calculer la variation du gradient de température avec l'altitude dans l'atmosphère.

2.12. Sous une pression $p = 609{,}2$ Pa, à la température $t = 0{,}01$ °C, la glace, l'eau et la vapeur d'eau peuvent se trouver en équilibre dans n'importe quelles quantités et se transformer l'une en l'autre. Lorsqu'un tel système subit une compression isotherme, la pression reste inchangée mais une partie de la vapeur passe en liquide, et la chaleur qui se dégage peut être soit utilisée pour

la fusion simultanée de la glace, soit cédée au thermostat. Calculer la masse de la glace qui doit être fondue lors d'une telle formation de 1 g d'eau à partir de la vapeur et de la glace pour que cette transformation isobare et isotherme soit adiabatique.

2.13. En utilisant les propriétés des jacobiens

$$\frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, \quad \frac{\partial(p, S)}{\partial(V, S)}=\frac{\partial(p, S)}{\partial(x, y)}\,\frac{\partial(x, y)}{\partial(V, S)},$$

démontrer les relations:

$$\text{a)}\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T;$$

$$\text{b)}\ \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\,\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial S}\right)^2=-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

2.14. Dans un manuel de physique statistique [3, p. 55], on démontre que si dans une transformation adiabatique quasi statique d'un système passant d'un état à un autre la variation de son entropie $dS = 0$, dans la transformation adiabatique non statique entre les mêmes états $dS > 0$. Montrer qu'une telle démonstration est incorrecte parce qu'elle est en contradiction avec le second principe de la thermodynamique (v. § 17), et on peut donc ne pas la considérer en détail de même que les projets de moteurs perpétuels.

CHAPITRE 3

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Comme nous l'avons vu, le premier principe de la thermodynamique établit pour tout système l'existence d'une fonction univoque d'état — l'énergie interne — qui ne varie pas en l'absence d'actions extérieures, quelles que soient les transformations évoluant à l'intérieur du système.

Le second principe de la thermodynamique établit, pour tout système en équilibre, l'existence d'une autre fonction d'état univoque : l'entropie. Mais à la différence de l'énergie interne, l'entropie d'un système isolé ne varie que dans les transformations équilibrées et augmente toujours au cours des transformations hors d'équilibre ; l'entropie des systèmes adiabatiques se comporte de la même façon.

Ainsi, si le premier principe est la loi de conservation et de conversion de l'énergie (son aspect quantitatif) appliquée aux systèmes thermodynamiques, le second principe est une loi sur l'entropie.

●

§ 11. Caractéristique générale et énoncé de départ du second principe de la thermodynamique

La découverte du second principe est liée à l'analyse du fonctionnement des machines à vapeur, ce qui a déterminé son énoncé initial. Le fonctionnement des machines à vapeur a été étudié théoriquement pour la première fois en 1824 par Carnot qui a démontré dans son ouvrage *Réflexions sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance* que le rendement des machines thermiques fonctionnant suivant le cycle proposé par lui (cycle de Carnot) ne dépendait pas de la nature de la substance décrivant ce cycle. Par la suite Clausius et Thomson ont donné une nouvelle démonstration du théorème de Carnot et ont ainsi établi, presque simultanément, les bases de ce qu'on entend de nos jours par le contenu du second principe.

Tout comme le premier principe, le second principe de la thermodynamique tire son origine de la généralisation des faits expérimentaux. La longue pratique de l'homme a conduit à l'établissement des lois régissant la transformation de la chaleur en travail et du tra-

vail en chaleur (aussi bien des lois générales valables pour des systèmes « habituels » et « inhabituels » que des lois spécifiques pour les uns et les autres). C'est suite à leur analyse que le second principe a été énoncé sous la forme d'une loi sur l'existence de l'entropie et sa non-décroissance dans toutes les transformations des systèmes isolés (ou seulement adiabatiquement isolés). Pour aboutir à une telle expression du second principe, prenons pour point de départ l'énoncé directement lié aux particularités de la transformation de la chaleur en travail et du travail en chaleur. Vu que les systèmes inhabituels sont bien rares (pour l'instant ce ne sont que des systèmes de spins nucléaires), nous partirons de l'énoncé du second principe relatif aux systèmes habituels, les plus répandus. C'est seulement au § 32 que seront examinés les systèmes de spins et que sera établie pour eux la loi de croissance de l'entropie. On y donnera également un énoncé du second principe commun aux systèmes habituels et inhabituels.

De la définition des notions de chaleur et de travail (v. § 5) il résulte que ces deux formes de transfert d'énergie, considérées en thermodynamique, ne sont pas équivalentes : alors que le travail W peut servir à augmenter l'énergie de toute forme, la chaleur Q ne conduit directement, sans être transformée au préalable en travail, qu'à l'augmentation de l'énergie interne du système. Cette non-équivalence de la chaleur et du travail serait sans importance si l'on pouvait transformer sans difficultés la chaleur en travail. L'expérience montre pourtant que si le phénomène de transformation du travail en chaleur peut se limiter au changement d'état thermodynamique du seul corps récepteur de chaleur (source froide), par exemple, lors du chauffage par frottement ou du chauffage électrique, la transformation de la chaleur en travail implique, en plus du refroidissement du corps source de chaleur (source chaude), le changement d'état thermodynamique d'autres corps participant à cette transformation : soit de l'agent moteur, lorsque la transformation est ouverte, soit d'autres corps, lorsque la transformation est fermée et l'agent moteur cède obligatoirement à ces corps une partie de la chaleur reçue de la source. Dans les machines thermiques ces « autres corps » sont généralement représentés par des réfrigérants.

On appelle *compensation* le changement d'état du fluide moteur (si la transformation est ouverte) ou le transfert d'une partie de la chaleur par le fluide moteur à d'autres corps et le changement d'état thermodynamique de ces corps dans une transformation fermée de la chaleur en travail. Les résultats des expériences montrent qu'aucun joule de chaleur ne peut être transformé en travail sans compensation. En même temps, le travail se transforme totalement et sans compensation aucune en chaleur.

Une telle non-équivalence de la transformation de la chaleur en travail par rapport à la transformation du travail en chaleur aboutit

à ce que les transformations naturelles *) ne se déroulent que dans un seul sens: les transformations spontanées se déroulant dans un système isolé évoluent dans le sens de la diminution et de la disparition totale du travail potentiellement possible. Par exemple, la pratique ne connaît aucun cas où la chaleur passerait spontanément d'un corps froid à un corps chaud. Lorsque deux corps à températures inégales sont mis en contact thermique, la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à ce que leurs températures deviennent égales. S'il y a une différence de température entre deux corps, il est possible (v. § 18) d'obtenir un travail (travail potentiellement possible): lorsque de tels corps sont mis en contact thermique, la transformation spontanée se déroule dans le sens de la disparition de ce travail possible.

Dans l'activité pratique, lors de la conception de machines thermiques et de moteurs à réaction ainsi que lors de l'étude de diverses transformations il faut tenir compte de ces lois de la nature et procéder à l'analyse des phénomènes physiques sur la base de ces lois.

Appelons *moteur perpétuel de seconde espèce* un dispositif qui transformerait périodiquement en travail la totalité de la chaleur d'un corps quelconque sans compensation. L'énoncé de départ du second principe, qui traduit les lois de la transformation de la chaleur en travail et du travail en chaleur (dans le cas des systèmes habituels) sera le suivant: le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible et cette assertion n'admet pas d'inversion.

On sait que la proposition sur l'impossibilité du moteur perpétuel de première espèce admet l'inversion. Cette particularité de la proposition sur le mouvement perpétuel de première espèce n'est pas incluse dans l'énoncé du premier principe, parce qu'elle est sans importance pour l'établissement de l'existence de l'énergie interne du système en tant que fonction univoque de son état, ce qui constitue le contenu du premier principe. D'une manière analogue, l'assertion selon laquelle l'inversion de la proposition sur le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible est elle aussi inutile pour établir l'existence de l'entropie. Pourtant, pour établir la deuxième proposition du second principe (proposition sur la croissance de l'entropie), on est amené à se servir de cette assertion. D'ailleurs, on sait maintenant qu'elle n'est pas toujours vraie. Tout ceci rend nécessaire l'inclusion de cette assertion dans l'énoncé de départ du second principe (pour des systèmes habituels).

On voit donc que s'il est impossible de transformer totalement la chaleur en travail sans compensation (impossibilité du mouvement perpétuel de seconde espèce), le travail peut être transformé

*) Si les transformations de la chaleur en travail et du travail en chaleur étaient équivalentes (c'est-à-dire si la transformation du travail en chaleur était liée à la compensation ou, au contraire, si la transformation de la chaleur en travail s'effectuait sans compensation), les transformations naturelles ne seraient pas unidirectionnelles. Dans le cas d'un système de spins on observe une « non-équivalence » inverse: le travail ne peut pas être transformé en chaleur sans changement d'état des corps environnants, alors que la chaleur peut être transformée en travail sans produire un tel changement (v. § 32).

en chaleur sans aucune compensation parce qu'il n'est pas difficile de construire une machine dont toute la fonction serait réduite à la dépense du travail et au chauffage d'un réservoir (impossibilité de l'inversion de la proposition sur le mouvement perpétuel de seconde espèce) *).

En d'autres termes, si la chaleur est transformée en travail et si, au cours de toute la transformation cyclique, il a été emprunté à un corps quelconque ou à des corps différents une quantité de chaleur positive $Q_1 = \oint \delta Q$ $(\delta Q > 0)$, le travail positif effectué étant égal à W, on a toujours $Q_1 > W$; si le travail W $(W > 0)$ est transformé en chaleur Q_1, on a toujours $W \underset{\rightarrow}{=} Q_1$ **).

Les formules indiquées ci-dessus montrent que le second principe de la thermodynamique représente un ensemble de deux propositions indépendantes:

$$Q \underset{\rightarrow}{>} W \text{ et } W \underset{\rightarrow}{=} Q_1. \tag{3.1}$$

Comme il sera montré plus loin, la première proposition $(Q_1 \underset{\rightarrow}{>} W)$ conduit dans le cas des systèmes en équilibre à l'établissement de l'existence de la température thermodynamique et d'une nouvelle fonction d'état univoque qui est l'entropie. Utilisées conjointement, les première et deuxième propositions du second principe établissent un caractère unilatéral de variation de l'entropie dans les transformations naturelles des systèmes isolés.

Ainsi (v. §§ 13, 17), *le second principe de la thermodynamique exprime la loi sur l'existence de l'entropie pour tout système à l'état d'équilibre et sa non-décroissance dans toutes les transformations subies par des systèmes entièrement ou adiabatiquement isolés.*

La première proposition du second principe stipule qu'il est impossible de transformer la chaleur en travail à l'aide d'une transformation fermée sans compensation. De par sa définition même, la notion de compensation implique le transfert d'une partie de la chaleur par le fluide moteur à d'autres corps et le changement d'état thermodynamique de ces autres corps lors du passage de la chaleur en travail dans une transformation fermée. Dans le cas des systèmes habituels, qui sont les plus répandus, ces deux éléments de la compensation se confondent parce que lors de la transformation cyclique une partie de la chaleur transmise par le fluide moteur à d'autres corps est irrécupérable et entraîne automatiquement un changement d'état thermodynamique de ces autres corps. Dans le cas des systèmes de spins ces deux éléments de la compensation sont

*) Ainsi, le premier principe exprime l'équivalence quantitative de la chaleur Q et du travail W, alors que le second principe traduit leur non-équivalence qualitative.

**) La flèche indique le sens d'évolution de la transformation.

séparés, de sorte que les systèmes de spins permettent de convertir intégralement la chaleur d'un corps quelconque en travail à l'aide d'une transformation cyclique sans changement d'état thermodynamique des autres corps. Toutefois, de même que dans le cas des systèmes habituels, une telle transformation provoque obligatoirement le transfert d'une partie de la chaleur du fluide moteur à d'autres corps. Cette loi générale (élément général de la compensation) de la transformation de la chaleur en travail conduit à l'existence de l'entropie pour des systèmes en équilibre tant habituels qu'inhabituels.

Un système capable de fournir périodiquement un travail positif uniquement par le refroidissement d'un seul corps, sans changement d'état thermodynamique d'autres corps, est appelé *moteur perpétuel de deuxième espèce de Thomson-Planck*. Il est impossible de construire un tel moteur à l'aide de systèmes habituels, mais il est parfaitement réalisable si l'on fait appel à des systèmes de spins. Pourtant un dispositif capable de transformer de façon continue la chaleur d'un corps quelconque en travail sans compensation, c'est-à-dire un moteur perpétuel de seconde espèce, est impossible tant dans le cas des systèmes habituels que dans celui des systèmes de spins *). Mais si pour les systèmes habituels la proposition sur le moteur perpétuel de seconde espèce n'admet pas d'inversion, pour les systèmes de spins une telle inversion est possible (v. § 32).

Pour obtenir une expression analytique du second principe de la thermodynamique, considérons ce principe séparément pour les transformations en équilibre hors d'équilibre.

En partant du second principe de la thermodynamique, examinons tout d'abord la division en transformations réversibles et irréversibles de toutes les transformations subies par l'ensemble d'un système isolé et établissons les rapports qui existent entre les transformations réversibles et irréversibles d'une part, et les transformations en équilibre et hors d'équilibre d'autre part.

§ 12. Transformations réversibles et irréversibles

En vertu du second principe de la thermodynamique, la nature admet des transformations dans lesquelles la conversion de la chaleur en travail est liée à la compensation et n'admet pas des transformations au cours desquelles une telle conversion ne s'accompagne pas de compensation. Ceci conduit à la division de toutes les transformations subies par un système isolé en deux groupes : les transformations réversibles et les transformations irréversibles.

On dit que la transformation d'un système passant d'un état *1*

*) Il est évident que dans le cas des systèmes habituels la notion de « moteur perpétuel de seconde espèce de Thomson-Planck » coïncide avec celle de « moteur perpétuel de seconde espèce ».

à un état *2* est *réversible* si le retour de ce système de l'état *2* à l'état *1* initial peut s'effectuer sans changement quelconque des corps extérieurs environnants. Le processus de passage du système de l'état *1* à l'état *2* est dit *irréversible* si le passage inverse du système de l'état *2* à l'état *1* est irréalisable sans changement quelconque des corps environnants. Il est évident que toute transformation quasi statique est réversible. En effet, dans une transformation quasi statique l'état du système à chaque instant se définit entièrement par les paramètres externes et la température, si bien que lors des variations équilibrées de ces paramètres en sens inverse le système passera également tous les états en sens inverse et reviendra à l'état initial sans provoquer aucun changement des corps environnants.

Comme nous l'avons indiqué, dans les transformations avec frottement, le travail peut être transformé en chaleur sans compensation. Puisque le passage inverse du système à l'état initial est lié à la conversion de la chaleur en travail, ceci étant impossible sans changements des corps environnants, les transformations avec frottement sont irréversibles. Vu que toute transformation équilibrée est réversible, la transformation irréversible avec frottement est une transformation hors d'équilibre *).

La mesure de l'irréversibilité de la transformation d'un système isolé (v. § 17) est constituée par la variation d'une nouvelle fonction d'état, appelée entropie, dont l'existence pour un système à l'état d'équilibre est postulée par la première proposition du second principe sur l'impossibilité du moteur perpétuel de deuxième espèce. L'univocité de cette fonction a pour résultat que toute transformation irréversible est une transformation hors d'équilibre (v. § 17). La réciproque est elle aussi vraie : toute transformation hors d'équilibre est une transformation irréversible. La division des transformations en transformations réversibles et irréversibles ne se rapporte qu'à des transformations subies par un système isolé pris dans son ensemble, alors que la division des transformations en transformations équilibrées et déséquilibrées n'est pas liée à cette condition.

Indiquons à titre d'exemple quelques transformations irréversibles.

1. Le transfert de chaleur lors d'une différence de température finie est une transformation irréversible parce que la transformation inverse est liée à l'enlèvement d'une quantité de chaleur déterminée au corps froid, à la conversion de cette chaleur en travail sans compensation et à la dépense du travail pour augmenter l'énergie du corps

*) Cela est en accord avec les idées existant sur la nature du frottement mécanique. Le frottement entre deux corps en contact se produit du fait que les surfaces de ces corps ne sont pas parfaitement lisses mais plus ou moins rugueuses ; le déplacement d'un corps par rapport à un autre corps exige de fournir un certain effort *fini* nécessaire pour surmonter les forces dues à la rugosité de ces surfaces.

chaud. L'irréversibilité de cette transformation résulte d'ailleurs du fait qu'elle n'est pas statique.

2. La détente d'un gaz dans le vide est une transformation irréversible parce qu'elle ne met en jeu aucun travail, alors que la compression du gaz est impossible sans dépenser du travail. Le travail fourni lors de la compression du gaz est dépensé pour l'échauffement du gaz. Pour que le gaz ne s'échauffe pas, il faut lui prendre la chaleur et la transformer en travail, ce qui est impossible sans compensation.

3. La diffusion est une transformation irréversible. En effet, si un récipient contient deux gaz de natures différentes séparés par une paroi et si on enlève la paroi, chacun des gaz commencera à diffuser dans l'autre. Pour pouvoir séparer les gaz, il faut comprimer chacun d'entre eux. Pour qu'ils ne s'échauffent pas, il faut leur enlever la chaleur et la transformer en travail, ce qui est impossible sans changement des corps environnants (v. problème 3.25).

§ 13. Principe de l'impossibilité de la voie adiabatique et second principe pour les transformations équilibrées. Entropie et température thermodynamique

L'application de la première partie du second principe de la thermodynamique, stipulant l'impossibilité du moteur perpétuel de deuxième espèce aux transformations équilibrées permet d'établir qu'au voisinage de chaque état d'un système thermiquement homogène *) il existe des états qui ne peuvent pas être atteints par une transformation équilibrée adiabatique **(principe de l'impossibilité de la voie adiabatique de Carathéodory).**

En effet, supposons qu'en passant d'un état *1* à un état *2* le système parcourt une transformation équilibrée en recevant de la part d'un corps quelconque **) une quantité de chaleur positive ($\delta Q > 0$) et en effectuant un travail δW, ce qui permet d'écrire

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \tag{3.2}$$

En admettant que le système peut revenir de l'état *2* à l'état *1* par voie adiabatique en effectuant un travail δW_1, on trouve

$$0 = -\mathrm{d}U + \delta W_1. \tag{3.3}$$

---

*) Un système est dit thermiquement homogène si toutes ses parties sont à la même température (c'est-à-dire s'il ne comporte pas de parois imperméables à la chaleur (parois adiabatiques)). Dans le cas général un système thermiquement inhomogène n'obéit pas au principe de l'impossibilité de la voie adiabatique (v. problème 3.5).

**) Si le corps qui transmet de la chaleur au système est un thermostat, la transformation *1-2* sera isotherme. Si un tel corps est représenté par un système dont les dimensions sont de l'ordre des dimensions du système à étudier, la transformation *1-2* ne sera ni isotherme, ni adiabatique.

En additionnant membre à membre les équations (3.2) et (3.3), nous obtenons que pendant toute la transformation cyclique le travail $\delta W + \delta W_1$ a été accompli par suite de la conversion non compensée de la chaleur

$$\delta Q = \delta W + \delta W_1 > 0. \tag{3.4}$$

Une telle transformation étant impossible en vertu du second principe de la thermodynamique (3.1), l'état *1* ne peut être atteint par voie adiabatique à partir de l'état *2*.

Si $\delta Q < 0$ lors du passage du système de l'état *1* à l'état *2* par voie équilibrée, alors, en supposant possible le retour adiabatique du système de l'état *2* à l'état *1*, on obtient, pareillement à la formule (3.4), la formule suivante pour l'ensemble de la transformation cyclique:

$$\delta Q = \delta W + \delta W_1 < 0.$$

Cette inégalité montre que pendant un cycle le système cède une quantité de chaleur δQ aux dépens du travail qui a été effectué sur lui. Une telle transformation n'est pas en contradiction avec le second principe et n'est donc possible que lors d'un retour non statique, adiabatique, du système de l'état *2* à l'état *1*. En effet, si la transformation *2—1* était équilibrée, tout le cycle serait réversible; en le faisant évoluer en sens inverse, on obtient la formule (3.4), ce qui est en contradiction avec le second principe (v. problème 3.37).

Le sens physique du principe de l'impossibilité de la voie adiabatique consiste en l'assertion que pour chaque système à l'état d'équilibre il existe une certaine nouvelle fonction d'état $\sigma = \sigma(a_1, \ldots, a_n; t)$ qui ne varie pas dans les transformations adiabatiques équilibrées [$\sigma(a_1, \ldots, a_n; t) = C^{te}$ dans les transformations adiabatiques]. On peut s'en assurer en partant des considérations suivantes.

Il est facile de voir que la proposition sur l'existence de la température t pour tout système à l'état d'équilibre peut être énoncée sous forme du principe de l'impossibilité de la voie isotherme: au voisinage de chaque état d'un système en équilibre il existe des états tels qu'ils ne peuvent être atteints par voie isotherme (c'est-à-dire dans les conditions où le système est tout le temps en contact thermique avec un thermostat). En effet, il est impossible de faire passer le système par voie isotherme de l'état à température $t = t_1$ à l'état à température $t = t_2$. D'une manière analogue, l'impossibilité de faire passer par voie adiabatique (c'est-à-dire dans les conditions où le système est isolé thermiquement) un système en équilibre de l'état *1* à un certain état *2* signifie qu'à l'état *1* la valeur d'une certaine fonction d'état du système est $\sigma = \sigma_1$, et dans l'état *2*, $\sigma =$

$= \sigma_2 \neq \sigma_1$ et que dans les transformations adiabatiques équilibrées cette fonction ne varie pas ($d\sigma = 0$ pour $\delta Q = 0$).

L'établissement, sur la base du principe de l'impossibilité de la voie adiabatique, de l'existence d'une telle nouvelle fonction d'état $\sigma(a_1, \ldots, a_n; t)$ conduit à ce que la forme pfaffienne pour une quantité de chaleur élémentaire δQ qui n'est pas, en vertu du premier principe de la thermodynamique, une différentielle totale, possède toujours un facteur intégrant, c'est-à-dire est holonome *).

En effet, puisque δQ et $d\sigma$ sont des formes différentielles linéaires en différentielles totales des mêmes variables indépendantes et s'annulent simultanément, elles sont donc proportionnelles l'une à l'autre:

$$\delta Q = \lambda\, d\sigma.$$

Ici, λ dépend dans le cas général de tous les paramètres d'état du système: $\lambda = \lambda(a_1, \ldots, a_n; t)$. C'est pourquoi

$$\delta Q/\lambda = d\sigma,$$

c'est-à-dire que la forme pfafienne δQ est holonome.

On peut montrer (v. § 14) que parmi les diviseurs intégrants λ de la forme différentielle δQ il existe un diviseur qui ne dépend que de la température: $\lambda = \varphi(t)$, et que la forme de la fonction $\varphi(t)$ dépend du choix de la température empirique t à un état donné, alors que la valeur numérique de cette fonction n'en dépend pas. Cela signifie qu'à chaque état du système la fonction $\varphi(t)$ a une certaine valeur absolue (indépendante du choix de la température empirique). En adoptant la valeur de la fonction $\varphi(t)$ pour la mesure de la température et en notant $\varphi(t) = T$, on obtient

$$\delta Q/T = dS. \tag{3.5}$$

La fonction S définie par l'équation différentielle (3.5) s'appelle *entropie*, et la température T indépendante du choix de la substance thermométrique est dite *température thermodynamique*.

Du second principe il résulte également que l'entropie S est une fonction d'état univoque. Cela signifie que pour toute transformation cyclique équilibrée l'intégrale $\oint \delta Q/T$ est nulle. S'il n'en était pas ainsi, c'est-à-dire si l'entropie n'était pas une fonction d'état univoque, on pourrait réaliser le moteur perpétuel de deuxième espèce.

En effet, la non-unicité de l'entropie signifie que deux adiabatiques différentes S_1 et S_2 peuvent se couper et il est donc possible de réaliser une transformation fermée représentée par le tronçon de l'isotherme *1-2* et les tronçons des adiabatiques *2-3* et *3-1* qui se coupent (fig. 6). Si dans la partie *1-2* de la transformation isotherme

*) Les formes pfaffiennes sont dites *holonomes*, si elles comportent un facteur intégrant et *non holonomes* si elles n'en contiennent pas.

d'un tel cycle la chaleur prise au thermostat est égale à Q ($Q > 0$), alors, en vertu du premier principe, le système produit grâce à cette chaleur, un travail positif $W = Q = \oint \delta Q$ pendant le cycle, si bien qu'on est en présence du moteur perpétuel de deuxième espèce.

L'impossibilité du moteur perpétuel de deuxième espèce conduit à l'impossibilité de l'intersection des adiabatiques, c'est-à-dire à l'univocité de l'entropie. Mathématiquement cette assertion s'exprime par l'équation

$$\oint dS = 0 \qquad (3.6)$$

qui est valable pour toute transformation équilibrée fermée.

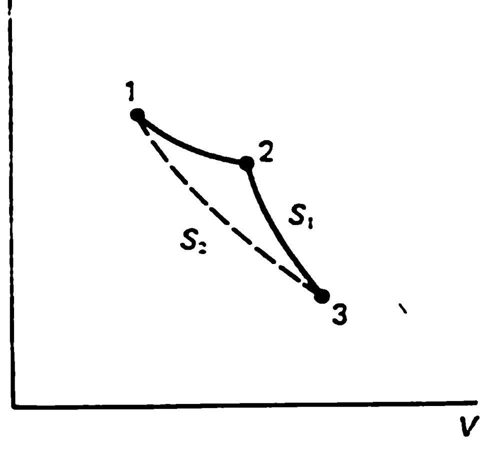


Fig. 6

Si le fluide moteur effectue une transformation fermée en restant tout le temps en contact avec un thermostat, le travail fourni pendant un tel cycle est égal, suivant les formules (3.5) et (3.6), à

$$W = Q = \oint \delta Q = T \oint dS = 0,$$

c'est-à-dire que le travail accompli dans une transformation isotherme cyclique est nul *).

C'est cette proposition sur l'existence, pour tout système thermodynamique en équilibre, d'une nouvelle fonction d'état univoque appelée entropie S, ne variant pas dans les transformations adiabatiques équilibrées, qui constitue le contenu du second principe de la thermodynamique pour les transformations équilibrées.

Mathématiquement, le *second principe de la thermodynamique pour les transformations équilibrées* s'exprime par l'équation

$$\frac{\delta Q}{T} = dS, \quad \text{ou} \quad \delta Q = T\, dS. \qquad (3.7)$$

Cette expression pour un élément de quantité de chaleur a la même forme que l'expression (1.3) pour le travail élémentaire. La température $\pm T$ est un paramètre intensif de transfert de chaleur (force thermique généralisée) et l'entropie S est un paramètre extensif de transfert de chaleur (coordonnée généralisée). La similitude des expressions donnant δQ et δW s'explique par la parenté de la

*) Dans les transformations déséquilibrées, le travail W effectué pendant un cycle mettant en œuvre une seule source de chaleur peut prendre une valeur négative (v. problème 3.37).

nature de ces grandeurs: l'une et l'autre expriment l'énergie reçue par le système (v. § 5).

L'équation intégrale du second principe pour les transformations cycliques équilibrées est l'*égalité de Clausius*

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \qquad (3.8)$$

§ 14. Justification mathématique de l'existence de l'entropie et de la température thermodynamique

Du principe de l'impossibilité de la voie adiabatique il résulte, comme nous l'avons vu, l'holonomie de la forme différentielle δQ, c'est-à-dire l'existence d'un diviseur intégrant λ (ou d'un facteur intégrant $1/\lambda$) pour l'expression de l'élément de chaleur en équilibre δQ. Montrons que parmi ces diviseurs intégrants λ il en existe un qui dépend uniquement de la température $[\lambda = \varphi(t)]$ et qui détermine l'entropie $\frac{\delta Q}{\varphi(t)} = dS$ du système et que la valeur numérique de cette fonction ne dépend pas du choix de la température empirique t, bien que la forme de la fonction $\varphi(t)$ en dépende.

Existence de l'entropie. — Soient deux sous-systèmes en équilibre thermique l'un avec l'autre. L'état du premier sous-système est défini par les paramètres $a_1, \ldots, a_n; t$, l'état du deuxième sous-système, par les paramètres $b_1, \ldots, b_m; t$ et celui du système tout entier, par les paramètres $a_1, \ldots, a_n; b_1, \ldots, b_m; t$.

Supposons qu'au cours d'une certaine transformation équilibrée le système tout entier reçoit une quantité de chaleur δQ qui se répartit entre les sous-systèmes par les quantités δQ_1 et δQ_2, de sorte que

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2. \qquad (3.9)$$

D'après ce qui a été démontré, tous ces éléments de chaleur sont holonomes et peuvent donc s'écrire sous la forme

$$\delta Q_1 = \lambda_1 \, d\sigma_1, \; \delta Q_2 = \lambda_2 \, d\delta_2, \; \delta Q = \lambda \, d\sigma, \qquad (3.10)$$

où

$$\lambda_1 = \lambda_1 (a_1, \ldots, a_n; t), \; \lambda_2 = \lambda_2 (b_1, \ldots, b_m; t),$$
$$\lambda = \lambda (a_1, \ldots, a_n; b_1, \ldots, b_m; t) \qquad (3.10')$$

sont des diviseurs intégrants correspondants; σ_1 et σ_2, les fonctions d'état du premier et du deuxième sous-systèmes respectivement.

Les fonctions σ_1 et σ_2 peuvent être prises comme variables indépendantes de chacun de ces sous-systèmes, par exemple au lieu du paramètre a_1 du premier sous-système et de b_1 du deuxième sous-sys-

tème, ce qui donne

$$\lambda_1 = \lambda_1 (\sigma_1 ; a_2, \ldots, a_n ; t),$$
$$\lambda_2 = \lambda_2 (\sigma_2 ; b_2, \ldots, b_m ; t),$$
$$\lambda = \lambda (\sigma_1, \sigma_2 ; a_2, \ldots, a_n ; b_2, \ldots, b_m ; t),$$
$$\sigma = \sigma (\sigma_1, \sigma_2 ; a_2, \ldots, a_n ; b_2, \ldots, b_m ; t) ;$$

$$d\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial t} dt + \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_2} d\sigma_2 + \sum_{i=2}^{n} \frac{\partial\sigma}{\partial a_i} da_i + \sum_{k=2}^{m} \frac{\partial\sigma}{\partial b_k} db_k. \quad (3.11)$$

D'un autre côté, en portant l'expression (3.10) dans (3.9), on obtient

$$d\sigma = \frac{\lambda_1}{\lambda} d\sigma_1 + \frac{\lambda_2}{\lambda} d\sigma_2. \quad (3.12)$$

En comparant les formules (3.11) et (3.12), on trouve que $\partial\sigma/\partial\sigma_1 = \lambda_1/\lambda$, $\partial\sigma/\partial\sigma_2 = \lambda_2/\lambda$ et que les coefficients de dt, $da_2, \ldots, da_n$; $db_2, \ldots, db_m$ sont nuls. En égalant les dérivées mixtes, obtenues à partir de la formule (3.11), on en déduit

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0, \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial a_i}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0, \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial b_k}\left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial b_k}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda}\right) = 0 \quad (3.15)$$

$$(i = 2, 3, \ldots, n;\ k = 2, 3, \ldots, m).$$

De la formule (3.13) il résulte que si le paramètre t entre dans l'expression (3.10'), c'est seulement sous la forme d'une seule et même fonction $\varphi(t)$, si bien que

$$\lambda_1 = \varphi(t)\cdot f_1 (\sigma_1, a_2, \ldots, a_n) ;$$
$$\lambda_2 = \varphi(t)\cdot f_2 (\sigma_2, b_2, \ldots, b_m) ; \quad (3.16)$$
$$\lambda = \varphi(t)\cdot f (\sigma_1, \sigma_2, a_2, \ldots, a_n, b_2, \ldots, b_m).$$

Comme λ_1 ne dépend pas de b_k et λ_2 de a_i, des formules (3.14) et (3.15) il découle que λ ne dépend pas de a_i et de b_k, λ_1 ne dépend pas de a_1 et λ_2 ne dépend pas de b_k. Ainsi, on tire de (3.16)

$$\lambda_1 = \varphi(t)\cdot f_1(\sigma_1), \quad \lambda_2 = \varphi(t)\cdot f_2(\sigma_2), \quad \lambda = \varphi(t)\cdot f(\sigma_1, \sigma_2). \quad (3.17)$$

Les fonctions $f_1(\sigma_1)$, $f_2(\sigma_2)$ et $f(\sigma_1, \sigma_2)$ qui entrent dans cette expression sont des fonctions arbitraires puisque, comme on l'apprend en mathématiques, si la forme différentielle de δQ_1 comporte au moins un diviseur intégrant λ_1 tel que $\sigma Q/\lambda_1 = d\sigma_1$, le produit de λ_1 par une fonction arbitraire $\psi(\sigma_1)$ sera lui aussi un diviseur intégrant.

Il s'ensuit que parmi une infinité de diviseurs intégrants il en existe pour lesquels les fonctions arbitraires $f_1(\sigma_1) = f_2(\sigma_2) = 1$, c'est-à-dire des diviseurs dépendant uniquement de la température: $\lambda_1 = \lambda_2 = \varphi(t)$; dans ce cas le diviseur intégrant λ est lui aussi égal à $\varphi(t)$:

$$\varphi(t) = \lambda = \lambda_1 = \lambda_2. \quad (3.18)$$

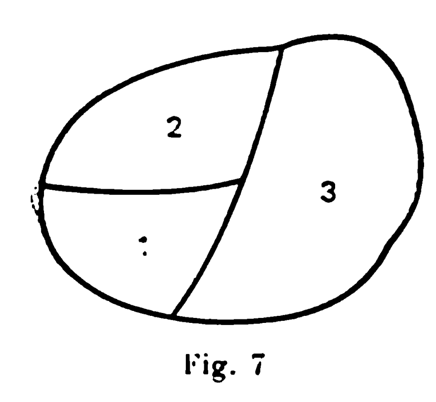


Fig. 7

En effet, considérons trois sous-systèmes (fig. 7) en équilibre thermique entre eux; d'après ce qui a été démontré, pour chaque paire de ces sous-systèmes on a: $\lambda_1 = \lambda_2 = \varphi(t)$, $\lambda_2 = \lambda_3 = \varphi(t)$, $\lambda = \lambda_3 = \varphi(t)$ et donc $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda = \varphi(t)$ (λ se rapporte au sous-système *1, 2*).

La fonction S_1 définie par l'équation $\frac{\delta Q_1}{\varphi(t)} = dS_1$ est appelée *entropie du premier système*, et la fonction S_2 définie par l'équation $\frac{\delta Q_2}{\varphi(t)} = dS_2$ est l'*entropie du deuxième sous-système*.

Si l'on divise l'expression (3.9) par (3.18), on obtient

$$\frac{\delta Q}{\varphi(t)} = dS_1 + dS_2 = d(S_1 + S_2) = dS,$$

où $S = S_1 + S_2$ est l'entropie de tout le système, égale à la somme des entropies des sous-systèmes constitutifs. Comme il résulte de sa définition, *l'entropie est une fonction additive dont la valeur est proportionnelle au nombre de particules constituant le système.*

Il est donc démontré que parmi les diviseurs intégrants d'un élément de chaleur δQ il existe un $\varphi(t)$ qui ne dépend que de la température t et qui est le même pour des systèmes quelconques en équilibre thermique.

Echelle thermodynamique des températures. — La température empirique t que nous avons utilisée jusqu'ici se détermine par la variation d'un paramètre quelconque (par exemple, du volume) de telle ou telle substance thermométrique (du mercure, de l'alcool, etc.). Comme nous l'avons déjà dit, sauf les points fixes 0 et 100 °C, les thermomètres comportant des corps thermométriques différents indiqueront dans toutes les autres conditions des températures différentes. Cela montre de façon particulièrement claire l'arbitraire et l'insuffisance d'une telle détermination de la température en tant que mesure objective de l'intensité de l'agitation thermique.

Le second principe de la thermodynamique enlève ce défaut et permet d'établir une échelle thermodynamique dans laquelle la température ne dépend pas du choix de la substance thermométrique et, pour cette raison, est appelée *température absolue*. En effet, puisque le diviseur intégrant $\varphi(t)$ de l'élément de chaleur ne dépend que

de la température, il peut servir à mesurer la température. C'est la température $T = \varphi(t)$ qui constitue précisément la *température thermodynamique* (*absolue*), car comme il sera montré, la valeur numérique de la fonction $\varphi(t)$ ne dépend pas du choix de la température empirique bien que la forme de cette fonction en dépende.

Cherchons la relation entre les températures thermodynamique et empirique. Soit t la température empirique d'un système mesurée par la valeur d'un paramètre quelconque d'une substance thermométrique et $T = \varphi(t)$, la température thermodynamique de ce système. L'état de la substance thermométrique est défini par le paramètre externe a et par la température empirique t ou par la valeur de la température thermodynamique $T = \varphi(t)$. Alors, pour cette substance on a $\delta Q = dU + A da$ d'après le premier principe de la thermodynamique et $\frac{\delta Q}{T} = dS$ d'après le second principe, ce qui permet d'écrire

$$\frac{(\partial U/\partial T)_a\, dT + [(\partial U/\partial a)_T + A]\, da}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a dT + \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T da,$$

d'où

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_a = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right].$$

Puisque $\frac{\partial^2 S}{\partial a\, \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T\, \partial a}$, on a

$$\frac{\partial}{\partial a}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\right\}$$

ou

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A. \qquad (3.19)$$

Comme $T = \varphi(t)$, on a $t = \psi(T)$ et $T\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_a \frac{dt}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_t + A$, d'où il vient $\frac{dT}{T} = \frac{(\partial A/\partial t)_a\, dt}{(\partial U/\partial a)_t + A}$. En effectuant l'intégration, on obtient

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^{t} \frac{(\partial A/\partial t)_a\, dt}{(\partial U/\partial a)_t + A} \equiv I, \quad \frac{T}{T_0} = e^I,$$

ce qui signifie que

$$T = T_0 e^I \qquad (3.20)$$

où T et T_0 sont les températures dans l'échelle thermodynamique correspondant aux températures empiriques t et t_0.

De l'expression (3.20) il ressort que lorsque le système passe par voie équilibrée d'un état à un autre, la température T ne peut pas changer de signe : elle est toujours soit positive, soit négative. Il est

impossible de démontrer que la température thermodynamique est positive ou négative. Son signe se détermine par une condition supplémentaire liée à la définition de ce qu'on entend par température plus élevée et moins élevée. On convient de considérer que lorsqu'un corps en équilibre reçoit de la chaleur, les paramètres externes étant maintenus constants, sa température s'élève, c'est-à-dire que $C_a = (\partial U/\partial T)_a > 0$ (v. § 2). Cette condition supplémentaire conduit à une température thermodynamique positive ($T > 0$) (v. § 28).

En considérant (conformément à la condition adoptée *) définissant la température plus élevée et moins élevée) que la température T est positive, nous arrivons à la conclusion que les systèmes habituels ne peuvent pas avoir une température thermodynamique négative.

La formule (3.20) définissant la température T peut être mise sous une autre forme. Pour une température empirique t_1, la température thermodynamique $T_1 = T_0 \exp I_1$, d'où on tire

$$T_1 - T_0 = T_0 (\exp I_1 - 1) \tag{3.21}$$

avec $I_1 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{(\partial A/\partial t)_a \, dt}{(\partial U/\partial a)_t + A}$.

Divisons l'expression (3.20) par (3.21), il vient $\frac{T}{T_1 - T_0} = \frac{\exp I}{\exp I_1 - 1}$, d'où

$$T = (T_1 - T_0) \frac{\exp I}{\exp I_1 - 1}. \tag{3.22}$$

Choisissons une échelle de température telle que les différences entre les points fixes $t_1 - t_0 = 100$ °C et $T_1 - T_0 = 100$ K correspondent l'une à l'autre. Alors,

$$T = 100 \frac{\exp I}{\exp I_1 - 1}. \tag{3.23}$$

Cette formule permet de calculer la température thermodynamique T correspondant à une température empirique donnée t déterminée d'après une propriété quelconque d'une substance thermométrique ou d'une autre.

Montrons maintenant que pour un état donné la température thermodynamique T ne dépend pas du choix du corps thermométrique. Supposons que l'état d'un certain système est caractérisé non seulement par la température empirique t, mais encore par une autre température empirique $\tau = \tau(t)$. La température thermodynamique Θ déterminée à l'aide de la température empirique τ (pour

*) Cette condition supplémentaire conduit à l'énoncé du second principe de la thermodynamique pour des transformations équilibrées des systèmes adiabatiques sous forme de la *loi de la croissance de l'entropie* (v. § 17).

la même différence $\Theta_1 - \Theta_0 = \tau_1 - \tau_0 = 100$ entre les points fixes) est égale à

$$\Theta = 100 \frac{\exp I_t}{\exp I_{1\tau} - 1},$$

où

$$I_\tau = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{(\partial A/\partial \tau)_a \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_\tau + A} = \int_{t_0}^{t} \frac{(\partial A/\partial t)_a \cdot (dt/d\tau) \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_t + A} = I,$$

$$I_{1\tau} = \int_{\tau_0}^{\tau_1} \frac{(\partial a/\partial \tau)_a \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_\tau + A} = \int_{t_0}^{t_1} \frac{(\partial A/\partial t)_a \cdot (dt/d\tau) \, d\tau}{(\partial U/\partial a)_t + A} = I_1$$

et donc $\Theta = T$, c'est-à-dire que la température déterminée dans l'échelle thermodynamique est indépendante du choix du corps thermométrique.

Cela signifie que pour calculer la température thermodynamique au moyen de la formule (3.23) on peut prendre comme corps thermométrique un gaz parfait soumis à une pression s'exerçant dans toutes les directions $A = p$, $a = V$. Pour un gaz parfait à volume constant $p = p_0 (1 + \alpha t)$, où $\alpha = 0{,}003661\ K^{-1} = 1/273{,}15\ K^{-1}$, t est la température dans l'échelle Celsius, $(\partial U/\partial V)_t = 0$. Dans ce cas les intégrales I et I_1 ont pour valeurs respectives

$$I = \int_{t_0}^{t} \frac{(\partial p/\partial t)_V \, dt}{(\partial U/\partial V)_t + p} = \int_{t_0}^{t} \frac{\alpha \, dt}{1 + \alpha t} = \ln \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}, \quad I_1 = \ln \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_0}.$$

En introduisant ces valeurs de I et I_1 dans la formule (3.23), on obtient $T = 100 \frac{1 + \alpha t}{\alpha (t_1 - t_0)}$, et comme $t_1 - t_0 = 100$ °C, il vient

$$T = 1/\alpha + t = 273{,}15 + t.$$

Le zéro absolu de température dans l'échelle Celsius est égal à −273,15 °C.

Avec la quantité 100 que nous avons choisie pour la différence de température $T_1 - T_0$ entre les températures correspondant aux points fixes c'est-à-dire en prenant pour unité de température le degré Celsius, la température thermodynamique coïncide avec la température mesurée au thermomètre à gaz parfait dans l'échelle Kelvin *). Si l'on fait usage du degré Réaumur, c'est-à-dire si l'on

*) Le *kelvin* est égal à 1/273,16 de température thermodynamique du triple point de l'eau. Cette définition a été donnée dans la résolution de la Dixième Conférence générale des poids et mesures (1954). En même temps, dans l'échelle pratique internationale de température la température $t = 0{,}01$ °C (valeur exacte) est adoptée pour le point triple de l'eau.

C'est pourquoi la formule de passage de l'échelle pratique à l'échelle thermodynamique est de la forme

$$T = t\ °C + 273{,}15\ °C.$$

pose

$$t_1 - t_0 = 80\ °\text{R} \quad \text{et} \quad T_1 - T_0 = 80\ \text{K},$$

on obtient $1/\alpha = 273{,}15 \cdot 80/100 = 218{,}4$ et $T = t + 218{,}4$.

Dans l'échelle Réaumur le zéro absolu est égal à $-218{,}4$ °R.

§ 15. Equation fondamentale de la thermodynamique pour les transformations équilibrées. Relation entre l'équation d'état et l'équation d'énergie

Le second principe de la thermodynamique établit que dans les transformations équilibrées $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$. En réunissant cette expression et l'équation du premier principe de la thermodynamique $\delta Q = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$, on obtient l'équation fondamentale de la thermodynamique pour les transformations équilibrées

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \qquad (3.24)$$

Pour un système simple soumis à une pression uniforme p, l'équation (3.24) prend la forme

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V. \qquad (3.25)$$

L'équation (3.24) est une équation de départ pour l'analyse de toutes les transformations équilibrées subies par des systèmes thermodynamiques à nombre constant de particules.

Comme nous l'avons vu, le calcul de nombreuses grandeurs exige que l'on connaisse tant l'équation d'état que l'équation d'énergie. Par voie expérimentale ces équations peuvent s'obtenir indépendamment l'une de l'autre. L'équation (3.24) permet d'établir entre elles une relation différentielle qui rend inutile dans certains cas la connaissance soit de l'équation d'énergie, soit seulement de la dépendance de l'énergie interne vis-à-vis des paramètres externes. En effet, à partir de l'équation fondamentale (3.24) de la thermodynamique, on trouve

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U + \Sigma A_i\,\mathrm{d}a_i}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\sum_i\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_i, T} + A_i\right]da_i.$$

Dès lors

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{a_i} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_{a_n, T} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{a_n, T} + A_i\right]$$
$$(i = 1,\ 2,\ \ldots,\ n),$$

d'où l'on obtient, de façon analogue à (3.19), l'équation différentielle suivante qui lie entre elles l'équation d'état et l'équation

d'énergie:

$$T\left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_T + A_i. \qquad (3.26)$$

Pour un système simple soumis à une force de pression uniforme $A = p$, $a = V$, l'équation (3.26) devient

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p. \qquad (3.27)$$

Appliquons l'équation (3.27) pour calculer l'énergie interne d'un gaz parfait, d'un gaz de Van der Waals et la différence entre les capacités calorifiques de divers systèmes.

Pour un gaz parfait, l'équation d'état est celle de Clapeyron-Mendéléev

$$pV = RT.$$

Il résulte de cette équation que $(\partial p/\partial T)_V = R/V$. En introduisant cette valeur de la dérivée $(\partial p/\partial T)_V$ dans la formule (3.27), on obtient la *loi de Joule* $\frac{(\partial U)}{(\partial V)_T} = 0$ qui permet, comme nous l'avons vu, de trouver l'équation d'énergie du gaz si l'on connaît la variation de sa capacité calorifique avec la température:

$$U = \int C_V \, dT.$$

Pour un gaz parfait monoatomique on a, à une constante additive près,

$$U = C_V T. \qquad (3.28)$$

Si l'on utilise la valeur de la capacité calorifique molaire du gaz parfait monoatomique $C_V = {}^3/_2 R$, on peut obtenir à partir des formules (3.27) et (3.28) une relation algébrique entre ses équations d'état et d'énergie:

$$pV = {}^2/_3 U \qquad (3.29)$$

et

$$p = {}^2/_3 u, \qquad (3.30)$$

où $u = U/V$ est la densité d'énergie du gaz parfait monoatomique.

On établit en physique statistique que la relation (3.29) entre la pression p et l'énergie U est valable non seulement dans le cas de gaz parfaits monoatomiques habituels (obéissant à l'équation de Clapeyron-Mendéléev et dits classiques), mais également dans le cas de gaz parfaits quantiques (non relativistes) constitués tant de particules de Bose que de celles de Fermi, lorsque l'énergie cinétique de ces particules est beaucoup plus petite que leur énergie propre mc^2 (c étant la vitesse de la lumière). Pour un gaz parfait quantique relativiste, lorsque l'énergie cinétique de ses particules est compa-

rable ou très supérieure à leur énergie propre, la relation entre p et U est de la forme

$$pV = {}^1/_3 U, \tag{3.31}$$

si bien que $p = {}^1/_3 u$.

Pour un gaz réel dont l'équation d'état est constituée par l'équation de Van der Waals $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, on a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}.$$

En introduisant ces expressions dans l'équation (3.27), on obtient $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$. Ainsi

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V\, dT + \frac{a}{V^2} dV,$$

$$U = \int C_V\, dT - \frac{a}{V}. \tag{3.32}$$

Vu que la capacité calorifique C_V des gaz réels varie faiblement avec la température l'équation (3.32) peut s'écrire sous la forme

$$U = C_V T - a/V + U_0.$$

Le premier terme de la formule (3.32) traduit l'énergie cinétique moyenne des molécules de gaz, et le second terme exprime l'énergie potentielle d'interaction des molécules correspondant aux forces d'attraction de Van der Waals. Le premier principe de la thermodynamique donne pour la différence entre les capacités calorifiques l'expression (2.7): $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Pour pouvoir calculer à l'aide de la formule (2.7) la différence $C_p - C_V$ il est nécessaire de connaître tant l'équation d'état $p = p\,(T, V)$ que l'équation d'énergie $U = U\,(T, V)$. En établissant une relation entre ces équations, le second principe permet de déterminer la différence $C_p - C_V$ à partir de la seule équation d'état. En effet, en se servant de (3.27) *), on trouve

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3.33}$$

Les dérivées intervenant dans cette expression sont faciles à déterminer. A cet effet, il suffit de connaître la seule équation d'état $p = p\,(T, V)$ ou de mesurer directement le coefficient de dilatation volumétrique $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ et le coefficient de compression thermique $\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

---

*) Dans le cas général, les formules (2.6) et (3.26) donnent

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A. \tag{3.33'}$$

A partir de l'identité (v. problème 1.7) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T =$ $= -1$ et des expressions pour α et β on trouve

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{\alpha}{\beta}\ .$$

Introduisons cette dérivée dans la formule (3.33), il vient

$$C_p - C_V = V_0 T\alpha^2/\beta. \tag{3.34}$$

Vu que suivant la condition de stabilité d'un état d'équilibre on a toujours $(\partial V/\partial p)_T < 0$ et donc $\beta > 0$, il s'ensuit de l'équation (3.34) que $C_p \geqslant C_V$. L'égalité a lieu pour $\alpha = 0$. Par exemple, pour l'eau à 4 °C sous la pression atmosphérique normale, lorsque sa densité est maximale et α change de signe:

$$\alpha < 0 \text{ pour } 0 < t < 4\ ^\circ\text{C},$$

$$\alpha > 0 \text{ pour } t > 4\ ^\circ\text{C}.$$

Un tel comportement du coefficient de dilatation volumétrique de l'eau est à l'origine de sa propriété anormale: lors de la compression adiabatique dans l'intervalle de température $0 < t < 4$ °C, elle ne s'échauffe pas comme d'autres liquides et tous les gaz, mais se refroidit *).

§ 16. Calcul de l'entropie. Paradoxe de Gibbs

Suivant l'équation fondamentale (3.24) de la thermodynamique la variation d'entropie d'un système lorsqu'il passe par voie équilibrée d'un état à un autre, est égale à

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dU + \sum_i A_i\, da_i}{T}. \tag{3.35}$$

Pour calculer la différence $S_2 - S_1$ à l'aide de la formule (3.35), il est nécessaire de connaître aussi bien l'équation d'état que l'équation d'énergie:

$$A_i = A_i\,(a_1, \ldots, a_n, T),\ U = U\,(a_1, \ldots, a_n, T\ ,$$
$$i = (1, 2, \ldots, n).$$

*) La température de l'eau de densité maximale, égale sous la pression normale à 4 °C, ne reste pas constante, mais diminue lentement lorsque la pression augmente: de 2,2 °C pour chaque 9,8 MPa.

Pourtant, si l'on fait usage de l'équation différentielle (3.26) qui lie entre elles ces équations on obtient

$$S_2-S_1=\int_1^2 \frac{(\partial U/\partial T)_{a_i}\mathrm{d}T+\sum_i [(\partial U/\partial a_i)_{T,a_n}+A_i]\,\mathrm{d}a_i}{T}=$$

$$=\int_1^2 \frac{C_{a_1,\ldots,a_n}\mathrm{d}T}{T}+\sum_i \int_1^2 \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i}\mathrm{d}a_i, \qquad (3.36)$$

d'où l'on voit que pour trouver la variation d'entropie S_2-S_1 il suffit de connaître l'équation d'état et la variation de l'énergie interne avec la température seulement (la connaissance de sa variation en fonction des paramètres externes n'est pas indispensable).

Pour un système simple soumis à une pression extérieure uniforme, la formule (3.36) donne

$$S_2-S_1=\int_1^2 \frac{C_V\,\mathrm{d}T}{T}+\int_1^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V. \qquad (3.37)$$

Etant donné que pour une mole de gaz parfait $pV=RT$ et $(\partial p/\partial T)_V=R/V$, on trouve pour un gaz à $C_V=\mathrm{C^{te}}$

$$S_2-S_1=C_V\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{V_2}{V_1}=C_V\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{v_2}{v_1},$$

où v_1 et v_2 sont les volumes par particule aux états initial et final respectivement. Il en résulte que l'entropie d'une mole de gaz a pour valeur

$$S=C_V\ln T+R\ln v+S_0, \qquad (3.38)$$

où

$$S_0=S_1(T_1,V_1)-C_V\ln T_1-R\ln v_1. \qquad (3.39)$$

L'entropie de $\nu=N/N_A$ moles de gaz parfait occupant le volume V à la température T a pour expression

$$S=\nu\,[C_V\ln T+R\ln(V/N)+S_0], \qquad (3.40)$$

où, en vertu de l'égalité (3.39), S_0 ne dépend pas du nombre N de particules. L'expression (3.40) traduit la variation de S en fonction de N, T et V.

S'il y a mélange de gaz parfaits différents, on peut, en utilisant des parois semi-perméables (c'est-à-dire perméables à un gaz et imperméables à un autre) séparer ce mélange de façon réversible en ses constituants, chacun d'entre eux ayant le volume du mélange, sans fournir de la chaleur, ni dépenser du travail, c'est-à-dire sans variation d'entropie du système (v. problème 3.26). Ceci conduit au *théorème de Gibbs* sur l'entropie d'un mélange gazeux: *l'entropie*

d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des entropies de ces gaz dont chacun occupe séparément, à la température du mélange, le même volume que le mélange tout entier *).

En appliquant ce théorème, calculons l'augmentation de l'entropie lors du mélange de deux gaz différents initialement séparés par une paroi, occupant les volumes V_1 et V_2 et portés à la même température T (ν_1 et ν_2 sont les nombres de moles de chaque gaz).

L'entropie des gaz avant le mélange s'exprime par

$$S_I = \nu_1 [C_{V_1} \ln T + R \ln (V_1/N_1) + S_{01}] + \\ + \nu_2 [C_{V_2} \ln T + R \ln (V_2/N_2) + S_{02}],$$

et après le mélange, lorsque chacun des gaz occupe tout le volume $V_1 + V_2$, par

$$S_{II} = \nu_1 \{C_{V_1} \ln T + R \ln [(V_1 + V_2)/N_1] + S_{01}\} + \\ + \nu_2 \{C_{V_2} \ln T + R \ln [(V_1 + V_2)/N_2] + S_{02}\}. \quad (3.41)$$

La variation d'entropie par suite du mélange a pour expression

$$\Delta S = S_{II} - S_I = \nu_1 R \ln [(V_1 + V_2)/V_1] + \\ + \nu_2 R \ln [(V_1 + V_2)/V_2], \quad (3.42)$$

ce qui montre que la variation d'entropie lors d'un mélange isotherme de gaz parfaits se détermine uniquement par la partie de l'entropie dépendant de la configuration (du volume)

$$S_k = \nu R \ln (V/N) \quad (3.43)$$

et que les autres termes de la formule (3.40) n'y jouent aucun rôle. Dans le cas particulier de quantités égales de gaz ($\nu_1 = \nu_2 = \nu = N/N_A$) occupant avant le mélange des volumes égaux ($V_1 = V_2 = V$), on obtient pour la partie configurationnelle de l'entropie du système

$$S_I = 2\nu R \ln (V/N) \quad (3.44)$$

et

$$S_{II} = 2\nu R \ln (2V/N). \quad (3.45)$$

La variation d'entropie par suite du mélange est

$$\Delta S = 2\nu R \ln 2 = 2kN \ln 2. \quad (3.46)$$

Les relations (3.42) et (3.46) montrent que la variation d'entropie lors du mélange de deux gaz parfaits dépend uniquement du nombre de moles de ces gaz et ne dépend pas de leur nature. Dans le

---

*) Il est également possible de séparer un mélange gazeux de façon réversible, c'est-à-dire de démontrer le théorème de Gibbs sans avoir recours à des parois semi-perméables. Le théorème de Gibbs peut aussi être démontré à l'aide de la loi de Dalton (v. problème 3.6).

cas limite de mélange de deux gaz identiques l'entropie ne doit accuser aucune croissance, parce qu'après l'élimination de la paroi séparatrice le système ne subit aucune transformation thermodynamique. Cela signifie que lors du calcul de la variation d'entropie le mélange de deux gaz identiques ne doit pas être considéré comme un cas limite de mélange de deux gaz différents et que lors du passage d'un mélange de gaz séparables et ayant des propriétés aussi voisines que l'on veut à un mélange de gaz identiques ΔS subit un saut, connu sous le nom de *paradoxe de Gibbs* *).

Pour calculer la variation d'entropie par suite du mélange de deux portions d'un même gaz, il faut utiliser: soit directement l'expression (3.40) définissant l'entropie d'un gaz chimiquement homogène (v. problème 3.27); soit le théorème de Gibbs modifié, suivant lequel l'entropie d'un mélange gazeux de deux portions identiques d'un même gaz est égale à la somme des entropies des deux portions dont chacune occupe séparément tout le volume diminué de $2kN \ln 2$ (v. problème 3.28); soit enfin, la formule (3.45) donnant l'entropie d'un mélange de différents gaz, en tenant compte de la variation discontinue de leur densité dans le cas limite de mélange de gaz identiques, c'est-à-dire qu'en passant au mélange de gaz identiques, il faut remplacer dans la formule (3.45) la densité N/V par $2N/V$ (v. problème 3.34).

Résoudre le paradoxe de Gibbs, c'est établir la base physique pour le saut de la grandeur ΔS lors du passage d'un mélange de gaz aussi voisins que l'on veut l'un de l'autre à un mélange de gaz identiques.

Il existe dans la littérature un point de vue suivant lequel le paradoxe de Gibbs sur la variation discontinue de ΔS est lié à l'impossibilité objective d'un rapprochement continu des paramètres caractérisant les gaz à mélanger, ce qui est supposé lors de l'établissement du paradoxe de Gibbs. Pour la discussion de ce point de vue, voir la solution du problème 3.34.

La base physique du paradoxe de Gibbs est l'impossibilité de séparer en portions initiales un mélange de gaz identiques, à la différence de la séparation admise par la thermodynamique d'un mélange de gaz aussi voisins que l'on veut l'un de l'autre. C'est par suite de cette particularité du mélange de gaz identiques par rapport au mélange de différents gaz que les densités des gaz à mélanger varient de manière discontinue lorsqu'on passe du mélange de gaz aussi voisins que l'on veut au mélange de gaz identiques, ce qui conduit à une variation discontinue de ΔS.

---

*) On appelle *paradoxe* une assertion vraie mais inhabituelle, contraire à l'opinion commune et dont on a envie de dire qu'elle est impossible.

Une assertion fausse mais qui paraît être vraisemblable est appelée *paralogisme*. Le paralogisme est un faux raisonnement fait de bonne foi.

En raison de cette particularité propre au mélange de gaz identiques, il devient inadmissible de faire tendre vers zéro la différence entre les gaz dans la formule générale (3.41) donnant l'entropie d'un mélange de différents gaz. Pour calculer à l'aide des formules (3.41) et (3.45) l'entropie d'un mélange dans le cas limite de mélange de gaz identiques, il faut non seulement poser que le paramètre de différence est égal à zéro, mais encore tenir compte de la variation discontinue de la densité des gaz à mélanger (v. problème 3.34).

Dans les cas où le mélange de gaz identiques ne présente pas la particularité physique susmentionnée, c'est-à-dire lorsque le mélange gazeux est impossible à séparer non seulement dans le cas de mélange de gaz identiques mais également dans celui de gaz thermodynamiquement différents, les densités des gaz mélangés ne subissent aucun saut au passage du mélange de gaz aussi voisins que l'on veut au mélange de gaz identiques. Dans ces cas on peut donc faire tendre vers zéro les paramètres de différence des gaz dans la formule de l'entropie du mélange de différents gaz et ce deuxième type de mélange de gaz identiques n'a aucun rapport avec le paradoxe de Gibbs (v. problèmes 3.29, 3.30).

Examinons pour conclure le sens physique de l'entropie. La fonction d'état univoque appelée entropie, dont l'existence pour chaque système en équilibre établit le second principe de la thermodynamique, n'est pas une grandeur évidente: on peut la calculer, mais on ne peut pas la mesurer directement comme par exemple la température ou le volume: les entropiemètres n'existent pas.

Le sens physique de l'entropie peut être mis en évidence tant par l'analyse des transformations en équilibre que par celle des transformations hors d'équilibre. L'analyse des transformations hors d'équilibre permet de mettre à jour un sens thermodynamique plus profond de l'entropie. Ce sens consiste en ce que la variation d'entropie constitue une mesure de l'irréversibilité des transformations d'un système isolé et caractérise le sens dans lequel évoluent les transformations naturelles subies par un tel système.

Lors de l'analyse des transformations équilibrées la notion d'entropie peut être comprise dans une certaine mesure à partir des raisonnements qui suivent et qui expliquent le sens de l'équation

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}$$

définissant la différentielle de l'entropie.

Le premier principe établit que l'élément de chaleur δQ n'est pas une différentielle totale (v. § 7). Le sens physique de cette assertion consiste en ce que la quantité de chaleur nécessaire pour passer d'un état à un autre dépend du chemin suivi (c'est-à-dire des conditions de passage).

Envisageons le passage du système de l'état *1* à l'état *2* suivant les chemins *I* ou *II* (fig. 8). Partageons ces chemins en éléments sur lesquels le système reçoit à la température T des quantités de chaleur δQ correspondantes. Les quantités de chaleurs totales nécessaires pour passer de l'état *1* à l'état *2* suivant ces chemins s'expriment par

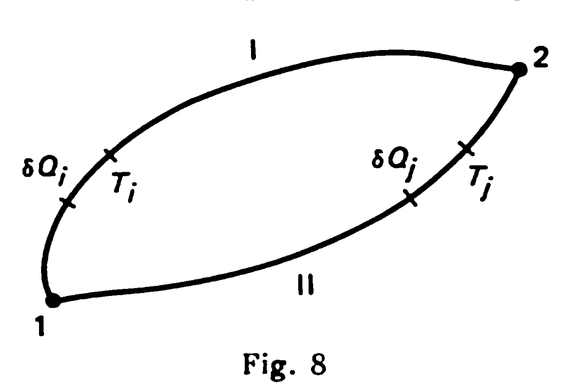


Fig. 8

$$Q_{\mathrm{I}} = \int_{(\mathrm{I})} \delta Q, \quad Q_{\mathrm{II}} = \int_{(\mathrm{II})} \delta Q,$$

et le premier principe établit qu'en général $Q_{\mathrm{I}} \neq Q_{\mathrm{II}}$. Cependant, si la quantité de chaleur δQ_i reçue par le système sur un certain élément du chemin quelconque est divisée par la température T_i à laquelle cette chaleur a été communiquée et qu'on calcule la somme (l'intégrale) de ces chaleurs (réduites) sur tout le chemin *I* et sur tout le chemin *II*, on trouve (expérimentalement ou suivant le second principe de la thermodynamique pour les transformations en équilibre) que ces sommes (intégrales) des chaleurs réduites sont les mêmes pour tous les chemins empruntés lors du passage:

$$\int_{(\mathrm{I})} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(\mathrm{II})} \frac{\delta Q}{T}. \tag{3.47}$$

Cela signifie qu'il existe une certaine fonction d'état univoque dont la variation est définie par l'intégrale (3.47) et que l'on appelle *entropie*:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \tag{3.48}$$

Un sens plus profond des entropies est mis en évidence par la physique statistique qui établit que l'entropie S du système à un état donné caractérise la *probabilité de cet état*:

$$S = k \ln W, \tag{3.49}$$

où k est la constante de Boltzmann; W, la probabilité thermodynamique de l'état, déterminée par le nombre de microétats qui réalisent le macroétat donné. La relation (3.49) exprime le principe de Boltzmann. Le caractère unilatéral de la variation d'entropie d'un système isolé est déterminé par le passage du système d'un état moins probable à un état plus probable.

Comme il a été établi par C. Shannon, l'information I sur le système, obtenue lors de l'observation du système, est liée à la variation que subit pendant ce

temps la probabilité d'état du système par la même relation (au signe près) que (3.49). Cette similitude de forme des expressions de l'entropie thermodynamique S et de la diminution de l'information I (de « l'entropie de l'information » d'après Shannon) a conduit beaucoup d'auteurs à une identification non fondée de l'entropie thermodynamique et de « l'entropie de l'information », bien que cette dernière ne soit pas un paramètre thermodynamique. L'emploi d'un même terme (entropie) pour des grandeurs différentes ne peut qu'induire en erreur.

§ 17. Second principe de la thermodynamique pour les transformations hors d'équilibre. Equation fondamentale et inégalité fondamentale de la thermodynamique

L'existence d'une nouvelle fonction d'état univoque — l'entropie S — pour un système à l'état d'équilibre exprime le second principe de la thermodynamique pour les transformations équilibrées. Enonçons maintenant le second principe pour les transformations hors d'équilibre, c'est-à-dire irréversibles.

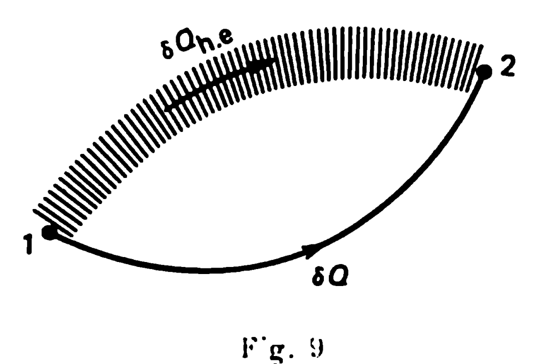


Fig. 9

Envisageons (fig. 9) deux états d'équilibre voisins *1* et *2* d'un certain système. Supposons que lors du passage hors d'équilibre d'un état à l'autre *) le système reçoit de la part d'un corps quelconque une quantité de chaleur $\delta Q_{\mathrm{h.e}}$ et effectue un travail $\delta W_{\mathrm{h.e}}$, si bien qu'en vertu du premier principe on peut écrire

$$\delta Q_{\mathrm{h.e}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\mathrm{h.e}}. \tag{3.50}$$

Si le système passe de l'état *1* à l'état *2* par voie équilibrée et si la quantité de chaleur qu'il reçoit du même corps est égale à δQ et le travail effectué est δW, on a

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \tag{3.51}$$

Le premier passage est obligatoirement irréversible de sorte que le retour du système à l'état initial est impossible sans compensation ; le deuxième passage est réversible, si bien que le système peut revenir à l'état initial sans provoquer aucun changement des corps environnants. En soustrayant l'équation (3.51) de l'équation (3.50), on obtient pour une transformation fermée

$$\delta Q_{\mathrm{h.e}} - \delta Q = \delta W_{\mathrm{h.e}} - \delta W. \tag{3.52}$$

---

*) Sur la figure 9, le passage hors d'équilibre du système est représenté par un ensemble de traits puisque de tels passages ne peuvent être représentés par aucun diagramme.

Cette différence ne peut pas être nulle, sinon cela signifierait qu'une transformation irréversible du passage du système d'un état à un autre pourrait se réaliser en sens inverse, de façon équilibrée et sans changement des corps environnants (en communiquant à la source de chaleur une quantité de chaleur $\delta Q = \delta Q_{\text{h.e}}$ et en effectuant un travail $\delta W = \delta W_{\text{h.e}}$). La différence (3.52) ne peut pas être positive, sinon cela signifierait que pendant la transformation fermée le système a effectué un travail $\delta W_{\text{h.e}} - \delta W > 0$ en puisant de la chaleur $\delta Q_{\text{h.e}} - \delta Q > 0$ dans une seule source chaude sans compensation aucune. La différence (3.52) peut être négative. Cela signifie que lors du retour du système à l'état initial une partie de la chaleur $\delta Q - \delta Q_{\text{h.e}} > 0$ est fournie à la source de chaleur grâce au travail extérieur $\delta W - \delta W_{\text{h.e}}$, ce qui est possible *) suivant le second principe (sa deuxième partie): $\delta Q_{\text{h.e}} - \delta Q = \delta W_{\text{h.e}} - \delta W > 0$. Il s'ensuit que

$$\delta Q > \delta Q_{\text{h.e}}, \tag{3.53}$$

$$\delta W > \delta W_{\text{h.e}}. \tag{3.54}$$

Puisque $\delta Q \doteq T\,\mathrm{d}S$, la relation (3.53) donne $T\,\mathrm{d}S > \delta Q_{\text{h.e}}$. En posant $T > 0$ K, on a

$$\mathrm{d}S > \frac{\delta Q_{\text{h.e}}}{T}, \tag{3.55}$$

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{h.e}}}{T}. \tag{3.56}$$

Nous tirons des expressions (3.55) et (3.56) les conclusions suivantes:

1. Le passage du système d'un état à un autre, effectué par voie adiabatique équilibrée ($\delta Q = T\,\mathrm{d}S = 0$) est irréalisable par voie adiabatique hors d'équilibre ($\delta Q_{\text{h.e}} = 0$, $\mathrm{d}S > 0$) et inversement.

De ce fait, bien que dans les transformations adiabatiques le travail effectué par le système tant dans la transformation équilibrée que dans la transformation déséquilibrée soit égal à la diminution de l'énergie interne, le travail δW dans la transformation adiabatique équilibrée ne peut pas être comparée au travail $\delta W_{\text{h.e}}$ dans la transformation adiabatique déséquilibrée, même si la diminution de l'énergie interne lors de telles transformations est la même,

*) Si la proposition sur l'impossibilité du moteur perpétuel de deuxième espèce admettait l'inversion, c'est-à-dire si le travail lui aussi ne pouvait être transformé complètement en chaleur sans compensation, la différence (3.52) ne pourrait être négative. Si la première condition (3.1) était satisfaite, cela signifierait que la transformation fermée représentée par la figure 9 est impossible. Actuellement, on peut en indiquer un exemple (v. §. 31).

parce que les états finals auxquels aboutissent ces transformations adiabatiques seront différents. Toutefois, si pour le passage adiabatique équilibré du système de l'état *1* à l'état *2*, $\delta W = -\mathrm{d}U$, pour le passage déséquilibré mais non adiabatique de l'état *1* à l'état *2* on a $\delta W_{\mathrm{h.e}} < -\mathrm{d}U$ [v. (3.54)].

2. Pour une transformation adiabatique déséquilibrée ($\delta Q_{\mathrm{h.e}} = 0$) on a

$$\mathrm{d}S > 0 \text{ et } S_2 - S_1 > 0, \qquad (3.57)$$

c'est-à-dire que par suite de cette transformation le système passe à un état de plus grande entropie : *dans les transformations adiabatiques hors d'équilibre l'entropie du système évolue en croissant.*

Le fait que dans les transformations déséquilibrées des systèmes adiabatiques l'entropie évolue en croissant et non en décroissant est lié à la condition qui détermine la valeur positive de la température thermodynamique. Pour une autre condition supplémentaire conduisant à $T < 0$ K, nous aurions à partir de (3.53), pour des transformations déséquilibrées des systèmes adiabatiquement isolés (systèmes habituels) la loi de la décroissance de l'entropie et non pas celle de sa croissance.

Ainsi, la loi sur la croissance de l'entropie présente non seulement un aspect objectif (évolution unilatérale des transformations naturelles) mais également un aspect subjectif, à savoir : le signe de la température thermodynamique qui confère une expression déterminée à l'aspect objectif sans changer son essence. Cela signifie entre autres qu'il est inadmissible de démontrer la positivité de la température thermodynamique en se basant sur la loi de la croissance de l'entropie parce que l'énoncé du second principe pour les transformations hors d'équilibre des systèmes adiabatiquement isolés (habituels) suppose déjà que la température thermodynamique est positive.

Cette proposition sur la croissance de l'entropie d'un système adiabatiquement isolé parcourant des transformations hors d'équilibre (*loi de la croissance de l'entropie*) *traduit le second principe de la thermodynamique pour les processus hors d'équilibre.* Elle permet de caractériser l'entropie comme une mesure de l'irréversibilité des transformations subies par un système isolé. C'est là que réside le sens physique de l'entropie si on traite celle-ci en tenant compte des particularités propres aux transformations hors d'équilibre.

Puisque toutes les transformations naturelles spontanées évoluent à une vitesse finie, c'est-à-dire sont des transformations hors d'équilibre, l'entropie des systèmes isolés effectuant de telles transformations évolue toujours en croissant. Ainsi, le second principe de la thermodynamique pour les transformations hors d'équilibre indique le sens d'évolution des transformations naturelles : les transformations naturelles des systèmes isolés (ou seulement adiabatiquement isolés) évoluent dans le sens de croissance de l'entropie.

Pour une transformation cyclique hors d'équilibre on tire de la formule (3.56) l'*inégalité* dite *de Clausius*

$$\oint \frac{\delta Q_{\mathrm{h.e}}}{T} < 0. \qquad (3.58)$$

Cette inégalité exprime, de même que la formule (3.56), le *second principe pour des transformations hors d'équilibre* des systèmes adiabatiquement non isolés [à la différence des inégalités (3.57) qui se rapportent aux systèmes adiabatiques].

Il faut se garder d'interpréter les inégalités (3.56) et (3.57) dans ce sens que la variation d'entropie est plus grande lors du passage hors d'équilibre du système de l'état *1* à l'état *2* que lors d'un tel passage en équilibre. L'entropie est une fonction d'état univoque, de sorte qu'à chacun de ses états le système possède une seule entropie bien déterminée. Cela signifie que la différence d'entropie $S_2 - S_1$ ne dépend pas de ce que le passage du système de l'état *1* à l'état *2* s'effectue en équilibre ou hors d'équilibre. Le signe d'inégalité dans la formule (3.56) indique que l'intégrale au second membre de la formule, prise sur le parcours hors d'équilibre, ne détermine pas la différence d'entropie entre les états final et initial mais est inférieure à cette différence. D'une manière analogue, l'inégalité (3.57) signifie que le système adiabatique peut passer par des transformations hors d'équilibre à des états où son entropie est plus élevée. C'est là que réside le sens de la loi de la croissance de l'entropie des systèmes adiabatiques subissant des transformations hors d'équilibre. De tout ce qui précède il résulte que pour calculer la variation d'entropie $S_2 - S_1$ lors du passage hors d'équilibre du système de l'état *1* à l'état *2* il faut faire passer le système de l'état *1* à l'état *2* par voie équilibrée et déterminer $S_2 - S_1$ à l'aide de la formule (3.35) (v. problème 3.36). L'inégalité $dS > \frac{\delta Q_{h.e}}{T}$ et donc l'inégalité de Clausius $\oint \frac{\delta Q_{h.e}}{T} < 0$ résultent de l'inégalité $\delta Q > \delta Q_{h.e}$ si on y introduit $\delta Q = T\,dS$. Quant à l'inégalité $\delta Q > \delta Q_{h.e}$ elle-même, elle est obtenue à partir de la condition que lors des passages en équilibre et hors d'équilibre du corps à un état final bien défini il reçoit la chaleur de la part d'une seule et même source. Cela signifie que dans l'inégalité $dS > \frac{\delta Q_{h.e}}{T}$ et dans l'inégalité de Clausius T est la température de la source de chaleur et non celle du corps.

Nous avons déjà utilisé l'inégalité (3.54) dans le cas particulier du travail effectué lors d'une détente en équilibre et hors d'équilibre du gaz (v. § 5). Ici, elle est établie sur la base du second principe dans le cas général pour toute transformation hors d'équilibre. De la formule (3.54) il résulte que si le système passe par voie équilibrée de l'état *1* à l'état *2* sans produire aucun travail ($\delta W = 0$), son passage de l'état *1* à l'état *2* par voie hors d'équilibre sans production de travail ($\delta W_{h.e} = 0$) est impossible à réaliser. C'est pourquoi, dans les processus de passage en équilibre et hors d'équilibre du système d'un état à un autre sans production de travail les quantités de chaleur correspondantes δQ et $\delta Q_{h.e}$ dépensées dans ces pro-

cessus ne doivent pas être comparées parce que les états finals de tels passages seront différents. L'ignorance de cette conséquence du second principe peut conduire à des erreurs (v. problème 3.39).

Le second principe pour les processus hors d'équilibre montre le caractère relatif de l'impossibilité de la voie adiabatique en équilibre et établit l'impossibilité absolue de la voie adiabatique des états d'entropie $S < S_0$. En effet, lors des transformations adiabatiques en équilibre peuvent être atteints seulement des états d'entropie invariable $S = S_0 = \mathrm{C^{te}}$ et aucun des états tant avec $S > S_0$ qu'avec $S < S_0$ ne peut être atteint. A l'aide de transformations hors d'équilibre on peut atteindre des états où $S > S_0$, mais il est impossible d'atteindre des états où $S < S_0$. Ainsi, les états où $S < S_0$ sont absolument impossibles à atteindre par une transformation adiabatique à partir d'un état donné d'entropie S_0.

L'*équation fondamentale* et l'*inégalité fondamentale de la thermodynamique* qui expriment les premier et second principes de la thermodynamique peuvent maintenant s'écrire sous la forme

$$T\,\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i, \tag{3.59}$$

où le signe d'égalité se rapporte aux transformations élémentaires en équilibre et celui d'inégalité, aux transformations élémentaires hors d'équilibre.

Toutes les applications de la thermodynamique sont basées sur ses équations fondamentales et sur l'inégalité (3.59).

Signalons qu'une équation et une inégalité analogues sont établies aussi en physique des trous noirs lesquels représentent des corps compacts non rayonnants formés par suite d'un collapsus d'étoiles massives dont la masse est supérieure à celle de deux Soleils. Ces ex-étoiles, qui ont complètement consommé leur combustible nucléaire, ont une dimension égale au rayon gravitationnel $R_g = 2GM/c^2$ (G est la constante de gravitation; M, la masse de l'étoile; c, la vitesse de la lumière; le rayon gravitationnel du Soleil est de près de 3 km). En physique des trous noirs, un rôle analogue à celui de l'entropie en thermodynamique est joué par la surface S du trou noir, et le rôle de la température thermodynamique est rempli par une grandeur χ dont la valeur est proportionnelle à la gravitation superficielle, c'est-à-dire à l'intensité du champ de gravitation statique sur la surface du trou noir. La seule propriété que possèdent les trous noirs est celle d'attirer parce que le champ de gravitation d'un trou noir est si intense que même la lumière ne peut s'en échapper. C'est la raison pour laquelle « l'entropie » totale d'un système de trous noirs (dont la valeur est proportionnelle à la somme des surfaces S des trous noirs) ne décroît pas: $\delta S \geqslant 0$. Cette analogie et d'autres analogies thermodynamiques utilisées en physique des trous noirs s'avèrent bien utiles pour l'étude de divers phénomènes se déroulant avec la participation des trous noirs, de même que les principes de la thermodynamique permettent d'étudier de nombreuses propriétés générales des transformations thermodynamiques. En même temps, elles témoignent d'une sorte d'universalité des principes de la thermodynamique.

Avant de passer à la résolution de problèmes physiques concrets à l'aide de l'équation (3.59) de la thermodynamique, nous allons examiner quelques conséquences du second principe.

6—0428

§ 18. Cycle de Carnot et théorème de Carnot. Types de machines thermiques. Transformation directe de l'énergie interne en énergie électrique

Comme il a déjà été dit précédemment, le second principe de la thermodynamique a été établi par suite de l'analyse du fonctionnement des machines thermiques.

Dans le premier ouvrage sur la thermodynamique, publié par Sadi Carnot en 1824, le problème de l'amélioration possible du rendement des moteurs thermiques a été posé et résolu. Carnot a établi deux théorèmes concernant le rendement des machines thermiques qui sont équivalents, si on les utilise conjointement l'un avec l'autre, au second principe de la thermodynamique. Démontrons ces théorèmes en partant du second principe.

Le *rendement* η d'un moteur thermique est défini comme le rapport du travail W produit par la machine au cours du cycle à la quantité de chaleur Q_1 reçue par la machine pendant ce cycle:

$$\eta = W/Q_1.$$

Suivant le premier principe de la thermodynamique, on a

$$W = \oint \delta Q = Q_1 - Q_2,$$

où Q_2 est la valeur absolue de la quantité de chaleur cédée par le fluide moteur pendant le cycle, si bien qu'on peut écrire

$$\eta = \frac{\oint T\,\mathrm{d}S}{\left(\oint T\,\mathrm{d}S\right)_{\mathrm{d}S>0}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1},$$

où l'intégrale $\left(\oint T\,\mathrm{d}S\right)_{\mathrm{d}S>0}$ est prise sur les parties du cycle pour lesquelles $\mathrm{d}S > 0$.

Pour la représentation graphique des transformations, utilisons un diagramme entropique dans les coordonnées S, T. Dans ce diagramme, la valeur de $W = \oint \delta Q = \oint T\,\mathrm{d}S$ est égale à l'aire du cycle, et $Q_1 = \left(\oint T\,\mathrm{d}S\right)_{\mathrm{d}S>0}$ est déterminée par la surface limitée par les adiabatiques extrêmes *1A* et *3B*, l'axe d'abscisses et les éléments du cycle de $\mathrm{d}S > 0$ (partie *1*, *2*, *3* de la courbe du cycle de la figure 10).

Calculons le rendement du cycle de Carnot qui se compose de deux transformations isothermes et de deux transformations adiabatiques. Dans le diagramme S, T ce cycle est représenté par la figure 11. Le long de l'isotherme *1-2* la chaleur Q_1 est empruntée à la source chaude, et le long de l'isotherme *3-4* la chaleur Q_2 est transmise à la source froide. Ces chaleurs et le travail effectué au cours

du cycle ont pour valeurs respectives

$$Q_1 = T_1 (S_2 - S_1),\ Q_2 = T_2 (S_2 - S_1),$$
$$W = Q_1 - Q_2 = (T_1 - T_2)(S_2 - S_1)$$

et donc le rendement du cycle de Carnot s'exprime par

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1. \qquad (3.60)$$

Cette expression montre que *le rendement du cycle de Carnot ne dépend pas de la nature du fluide moteur et des adiabatiques limites et qu'il se détermine uniquement par les températures entre lesquelles il*

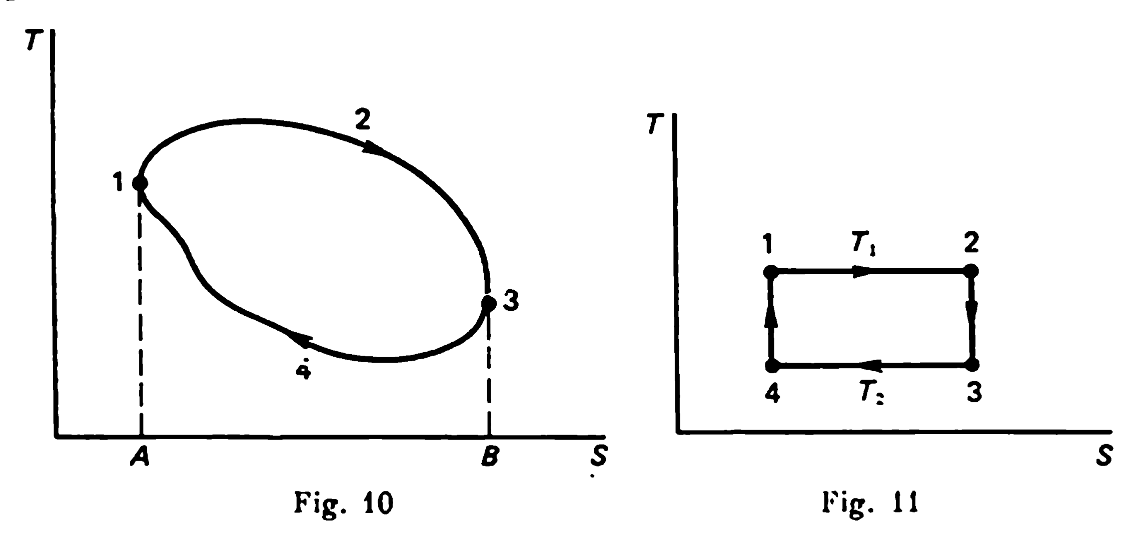


Fig. 10 Fig. 11

évolue (*premier théorème de Carnot*). De la formule (3.60) il ressort également que les variations des températures T_1 et T_2 ont sur la valeur du rendement du cycle de Carnot une influence différente:

$$\frac{\partial\eta}{\partial T_1} = \frac{T_2}{T_1^2},\quad \frac{\partial\eta}{\partial T_2} = -\frac{1}{T_1} = -\frac{T_1}{T_1^2},$$

et comme $T_1 > T_2$, $|\partial\eta/\partial T_1| < |\partial\eta/\partial T_2|$. Ainsi, la variation de la température de la source chaude influe moins sur le rendement du cycle de Carnot que la variation de la température de la source froide.

Plus basse est la température T_2 de la source froide pour une température donnée T_1 de la source chaude, plus élevé est le rendement du cycle de Carnot. Cependant un cycle de Carnot avec une température T_2 de la source froide égale à 0 K est impossible à réaliser, parce qu'il serait en contradiction avec le second principe de la thermodynamique (dans un tel cycle la totalité de la chaleur Q_2 prise à la source chaude serait transformée en travail). L'impossibilité, en vertu du second principe, d'un cycle de Carnot avec la température $T_2 = 0$ K de la source froide s'explique non par l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu (cette question n'est pas résolue par le second principe), mais par le fait qu'un tel cycle ne

peut être fermé ou qu'il dégénère en un ensemble de deux adiabatiques et deux isothermes confondues (v. chap. 9). Ainsi, la réalisation de 0 K n'est pas en contradiction avec le second principe, mais un cycle de Carnot avec la température $T_2 = 0$ K de la source froide est néanmoins impossible.

C'est la raison pour laquelle on doit considérer comme incorrectes et fausses toutes les conclusions et les démonstrations fondées sur l'utilisation et l'analyse du cycle de Carnot à $T_2 = 0$ K. Est par exemple erronée l'assertion qui se rencontre dans certains cours de physique générale et qui indique que pour réaliser une transformation totale de la chaleur en travail à l'aide d'une machine à fonctionnement périodique il faudrait disposer d'une source à la température de 0 K et, puisqu'une telle source n'existe pas, la machine à fonctionnement périodique ne peut transformer en travail qu'une partie de la chaleur. Or, en réalité le moteur perpétuel de deuxième espèce est impossible même avec une source froide à la température de 0 K, parce que pour $T_2 = 0$ K le cycle de Carnot dégénère.

Selon le troisième principe de la thermodynamique (v. chap. 4), la température de 0 K est irréalisable, de sorte que le cycle de Carnot avec la température de la source froide $T_2 = 0$ K est à plus forte raison impossible à réaliser.

Signalons qu'en admettant la possibilité d'un cycle de Carnot avec la température de la source froide $T_2 = 0$ K, on peut arriver à la conclusion erronée selon laquelle même en vertu du second principe la transformation isotherme à 0 K est en même temps adiabatique. En effet, en supposant que le cycle de Carnot à $T_2 = 0$ K soit réalisable, on tire de la formule (3.60)

$$Q_2 = T_2 Q_1 / T_1 = 0,$$

alors que cette conclusion ne résulte pas du second principe sans suppositions supplémentaires.

En effet, pour une variation isotherme élémentaire d'un paramètre x quelconque, le second principe donne

$$(\delta Q / \partial x)_T = T\ (\partial S / \partial x)_T.$$

Il en découle que si $T \to 0$ K, la dérivée $(\partial S/\partial x)_T$ varie suivant la loi $(\partial S/\partial x)_T = c/T$, où $c = C^{te}$, alors la transformation isotherme à la température $T = 0$ K ne sera pas adiabatique, tandis que si $(\partial S/\partial x)_{T \to 0K} \to C^{te}$, la transformation isotherme à la température $T = 0$ K sera adiabatique. Le second principe ne peut rien dire de la variation de S dans les différentes transformations lorsque $T \to 0$ K, de sorte qu'on ne peut pas affirmer qu'en vertu du second principe même toutes les transformations sont adiabatiques à 0 K. Une telle conclusion peut être faite soit par suite de la supposition erronée sur la possibilité du cycle de Carnot avec $T_2 = 0$ K, soit avec la supposition supplémentaire que la variation d'entropie $(\partial S/\partial x)_T$ à 0 K soit finie bien que différente de zéro. Il sera montré au chapitre 4 que suivant le troisième principe $(\partial S/\partial x)_{T \to 0K} \to 0$, ce qui signifie que l'isotherme zéro se confond avec l'isentropique zéro et donc avec l'adiabatique.

Le théorème de Carnot indique la voie à suivre pour améliorer le rendement des machines thermiques. Il a joué un rôle fondamental dans le développement des bases de la technique de la chaleur. Bien qu'aucune des machines thermiques pratiquement utilisées ne fonctionne suivant le cycle de Carnot, l'importance de ce cycle réside dans le fait qu'il assure le meilleur rendement par rapport à tous les cycles fonctionnant avec les mêmes différences de tempéra-

ture et sert de mesure du rendement de tous les autres cycles (v. problème 3.20).

Si, pour des conditions extérieures données, la machine fonctionne suivant un certain cycle et reçoit au cours d'un cycle irréversible la même quantité de chaleur Q_1 qu'au cours d'un cycle réversible, *le rendement de la machine irréversible* $\eta_{irr} = W_{h.e}/Q_1$ *est inférieur au rendement de la machine réversible* $\eta_{rév} = W/Q_1$ (*deuxième théorème de Carnot*) parce que (v. (3.54)) le travail $W_{h.e}$ effectué au cours du cycle irréversible est plus petit que le travail W du cycle réversible:

$$\eta_{irr} < \eta_{rév}. \qquad (3.61)$$

Suivant leur fonction, on distingue trois types principaux de machines thermiques: les *moteurs thermiques*, les *pompes à chaleur* (*machines de chauffage*) et les *machines frigorifiques*.

Les moteurs thermiques transforment la chaleur en travail; les pompes à chaleur échauffent les corps à une température plus élevée grâce au travail dépensé et à la chaleur prise à un milieu de plus faible température; les machines frigorifiques dépensent du travail pour enlever de la chaleur au corps à refroidir et transmettent cette chaleur au milieu environnant. Lors d'un fonctionnement continu de ces machines leur fluide moteur parcourt une transformation fermée, qui est directe dans les moteurs thermiques et inverse dans les pompes à chaleur et dans les machines frigorifiques.

Suivant le premier principe de la thermodynamique un cycle complet se caractérise par

$$\oint \delta Q = W \quad \text{ou} \quad Q_1 = Q_2 + W,$$

où Q_1 est la quantité de chaleur prise (ou fournie dans la transformation inverse) à la source chaude; Q_2, la quantité de chaleur transmise (ou prise) à la source froide (ou au milieu extérieur). Suivant le second principe, pour un moteur thermique fonctionnant suivant un cycle direct on a toujours $Q_1 > W$, et pour une pompe à chaleur et une machine frigorifique (cycle inverse), $W \leqslant Q_1$ (l'égalité a lieu pour $Q_2 = 0$, ce qui est toujours possible dans le cycle inverse à la différence du cycle direct; dans ce cas seul le travail dépensé est transformé en chaleur).

Le fonctionnement d'un moteur thermique se caractérise par le rendement

$$\eta = W/Q_1$$

lequel, d'après ce qui précède, est toujours inférieur à l'unité.

La fonction de la pompe à chaleur se caractérise par un *coefficient de conversion*

$$\varphi = Q_1/W$$

qui est toujours supérieur à l'unité ($\varphi = 1$ pour $Q_2 = 0$, mais dans ce cas la source chaude ne reçoit de la chaleur qu'aux frais du travail et la machine n'est plus un moteur à chaleur).

Le fonctionnement de la machine frigorifique se détermine par un *coefficient d'effet frigorifique*

$$\psi = Q_2/W,$$

c'est-à-dire par le rapport de la chaleur enlevée à la source froide au travail dépensé. Il n'est pas difficile de voir que le coefficient ψ peut être aussi bien supérieur qu'inférieur à l'unité ou égal à zéro. En effet, de la formule $W = Q_1 -$

— Q_2 on tire

$$Q_2/W = Q_1/W - 1 \quad \text{ou} \quad \psi = \varphi - 1.$$

Mais $\varphi = Q_1/W > 1$, de sorte que $\psi = Q_2/W$ peut être aussi bien supérieur à l'unité (lorsque $\varphi > 2$) qu'inférieur à l'unité (lorsque $1 < \varphi < 2$) ; pour $\varphi = 1$, c'est-à-dire lorsque $Q_2 = 0$, $\psi = 0$.

L'association d'un moteur thermique fonctionnant dans un certain intervalle de température à une pompe à chaleur fonctionnant dans un autre intervalle de température donne un *thermotransformateur*, c'est-à-dire un dispositif qui permet de transformer une quantité de chaleur prise à un corps de température donnée en une autre quantité de chaleur d'une température différente. D'après leur destination les thermotransformateurs peuvent être élévateurs, abaisseurs et mixtes.

Le problème de la production industrielle d'énergie électrique est un des problèmes les plus importants du développement de l'économie nationale. Actuellement la partie principale de l'énergie électrique est fournie par les centrales thermiques équipées de turbines à vapeur, et le reste, par les centrales hydroélectriques et nucléaires. Dans les turbines, l'énergie interne du combustible est transformée d'abord en énergie mécanique de la rotation et ensuite, dans les alternateurs, en énergie électrique. Une telle transformation à deux étages de la chaleur en énergie électrique, liée à l'utilisation de pièces tournant à grande vitesse, ne permet pas de porter la température de la vapeur au-dessus de 600 à 650 °C, de sorte que le rendement des centrales à turbines à vapeur ne dépasse pas 40 à 42 %. C'est pourquoi on étudie depuis longtemps déjà la possibilité de la transformation directe (sans passer par des machines tournantes) de l'énergie interne en énergie électrique.

De nos jours, le procédé le plus développé au point de vue scientifique et technique est le *procédé magnétohydrodynamique* (M.H.D.). L'idée de ce procédé est basée sur le fait qu'un conducteur devient le siège d'une f.é. m. induite lorsqu'il coupe les lignes d'induction. Dans le générateur M.H.D. un tel conducteur est constitué par un gaz conducteur de l'électricité (plasma). Le gaz de haute température (2500 à 3000 °C) remplit dans le générateur M.H.D. une double fonction: dans la tuyère de mise en vitesse, devant le générateur, l'énergie interne du gaz est transformée en énergie cinétique du flux, c'est-à-dire que le gaz constitue le fluide moteur thermodynamique, et ensuite, dans la tuyère de conversion du générateur, l'énergie cinétique du flux est transformée en énergie électrique, c'est-à-dire que le gaz remplit le rôle de l'enroulement de travail d'une machine électrique. On peut donc dire que le générateur M.H.D. est une machine électrique génératrice associée à un moteur thermique et qu'en principe le cycle thermodynamique d'une installation énergétique utilisant un générateur M.H.D. ne diffère en rien des cycles connus des installations à turbines à vapeur ou à gaz. L'utilisation d'un fluide moteur de haute température (que les pièces immobiles du générateur supportent parfaitement) a permis d'élever jusqu'à 50-60 % le rendement de la production d'énergie électrique par le procédé M.H.D.

§ 19. Passage spontané de la chaleur

Le second principe de la thermodynamique pour les processus non statiques indique que les transformations naturelles évoluent dans un sens bien déterminé. Cela est particulièrement bien visible sur l'exemple de passage spontané de la chaleur lorsque deux corps portés à des températures différentes T_1 et T_2 sont mis en contact thermique.

Supposons que pendant un certain temps dt une quantité de chaleur $\delta Q > 0$ passe du premier corps au second (pour simplifier l'écriture nous utilisons ici δQ au lieu de $\delta Q_{\text{h.e}}$). Suivant le second principe, l'entropie de ce système de corps doit subir un accroissement (v. problème 3.38):

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q \, (1/T_2 - 1/T_1) > 0, \qquad (3.62)$$

d'où on conclut que $T_1 > T_2$, c'est-à-dire que la chaleur passe spontanément du corps ayant une température plus élevée sur le corps ayant une température moins élevée.

Le sens déterminé, le caractère unidirectionnel du passage de la chaleur lors du contact thermique de deux corps à températures différentes est une loi objective de la nature. Mais l'expression concrète de cette loi dépend de la définition de la notion de « température plus élevée ou moins élevée » ou, ce qui revient au même, du choix du signe de la température thermodynamique (pour les systèmes habituels).

Si l'on adopte une température thermodynamique négative (ce qui correspondrait à une diminution de la température d'un corps ordinaire lorsqu'on lui communique de la chaleur à paramètres externes constants), le second principe pour les processus non statiques consisterait dans l'assertion que dans les transformations adiabatiques l'entropie du système doit subir une décroissance. Au lieu de l'inégalité (3.62) on aurait alors

$$dS = \delta Q \, (1/T_2 - 1/T_1) < 0,$$

d'où $T_1 < T_2$, c'est-à-dire que la chaleur passe spontanément d'un corps à température moins élevée à un corps à température plus élevée.

En adoptant une température thermodynamique positive, on obtient l'expression du caractère unidirectionnel du passage de la chaleur, dans le cas du contact thermique de deux corps, sous la forme (3.62), c'est-à-dire qu'on est conduit à l'énoncé du second principe de la thermodynamique pour les processus non statiques sous la forme de l'assertion que la chaleur passe spontanément du corps à température plus élevée au corps à température moins élevée lorsque ces corps sont mis en contact direct *).

Dans les ouvrages spécialisés et les manuels d'enseignement on rencontre souvent l'affirmation que la loi de la croissance de l'entropie et la loi de l'existence de l'entropie sont des propositions indé-

*) Ce qui précède démontre la fausseté de la conclusion suivante faite dans certains cours de physique : « L'affirmation que dans le contact thermique direct entre deux corps la chaleur passe toujours d'un corps plus chaud à un corps moins chaud n'exprime pas le contenu d'une loi physique, mais est simplement la définition de ce qu'on convient d'appeler un corps plus chaud et un corps moins chaud ».

pendantes l'une de l'autre et que la loi de l'existence de l'entropie est parfaitement compatible avec une affirmation inverse, c'est-à-dire la « loi de la décroissance de l'entropie » ou une autre proposition quelconque. Il convient de faire à ce propos la remarque suivante. Comme nous l'avons vu, si l'on adopte une température thermodynamique (dans le cas des systèmes habituels) positive, la loi de l'existence de l'entropie est compatible seulement avec la loi de la croissance de l'entropie et est incompatible avec la loi de la décroissance de l'entropie. Mais si la température thermodynamique est considérée comme négative, c'est exactement le contraire qui aura lieu. La conclusion indiquant que la température thermodynamique ne peut changer de signe (dans les processus quasi statiques) est une conséquence de l'existence de l'entropie pour tout système à l'état d'équilibre tandis que le choix du signe de cette température dépend de la définition de la notion de « température plus élevée ou moins élevée ».

Le second principe de la thermodynamique se compose en fait de deux propositions indépendantes qui s'expriment soit sous la forme

$$Q_1 \underset{\rightarrow}{\geq} W \text{ et } W \underset{\rightarrow}{=} Q_1,$$

soit, en termes d'entropie, par l'existence de l'entropie et son évolution unidirectionnelle dans les transformations non statiques des systèmes adiabatiquement isolés.

§ 20. Etendue des domaines de validité du second principe de la thermodynamique. Sens d'écoulement du temps

Les possibilités d'application des principes de la thermodynamique sont limitées avant tout par le cadre de la thermodynamique elle-même, par son objet et ses postulats. En effet, l'agitation thermique dont les lois sont étudiées par la thermodynamique n'existe que dans des systèmes composés d'un très grand nombre de particules. C'est une des raisons pour lesquelles les lois de la thermodynamique ne sont pas applicables aux microsystèmes dont les dimensions sont comparables à celles des molécules. Cela ne veut pas dire que pour de tels systèmes le second principe est faux — le moteur perpétuel de deuxième espèce n'est réalisable dans aucun système *) —

*) Il semblerait à première vue que l'existence de fluctuations thermiques offre en principe la possibilité de réaliser le moteur perpétuel de deuxième espèce. Or, il n'en est pas ainsi. Considérons, par exemple, les fluctuations de densité d'un gaz. Il peut paraître possible de « capter » les différences de pression qui en résultent à l'aide de soupapes spéciales et d'appareils spéciaux ayant affaire à des molécules distinctes (W. Thomson a donné à de tels dispositifs (êtres) le nom de « démons de Maxwell ») et de les utiliser pour la production du travail ou pour la séparation d'un mélange gazeux. Mais cela est impossible,

mais seulement ce que parler du moteur perpétuel de deuxième espèce comme d'un dispositif capable de transformer sans compensation la chaleur en travail n'a pas de sens quand il s'agit des microsystèmes puisque dans de tels systèmes la différence entre le travail et la chaleur disparaît.

Ainsi, de même que toute la thermodynamique, le second principe n'est applicable que jusqu'à une *limite inférieure*: il n'est pas applicable aux microsystèmes.

La *limite supérieure* des possibilités d'application du second principe est liée aux limitations de l'application de la thermodynamique (par suite de son deuxième postulat) aux systèmes de dimensions galactiques du fait que l'énergie interne de tels systèmes n'est pas additive, l'énergie d'interaction des parties macroscopiques des systèmes cosmiques étant comparable à leurs énergies internes par suite de l'action à grande portée des forces de gravitation. Or, les notions de température et d'entropie sont définies en thermodynamique classique pour des systèmes additifs. C'est pourquoi, sans généraliser les postulats de départ de la thermodynamique au cas des systèmes non additifs, on ne peut pas appliquer le second principe à de grandes parties de l'Univers et à plus forte raison à l'ensemble de l'Univers *).

Cependant, une transposition pure et simple des lois résultant de l'expérience macroscopique terrestre à l'Univers pris dans son ensemble conduisait à des conclusions sur la « mort thermique » de l'Univers qui sont contraires à la science.

Sous sa forme achevée la conception de « mort thermique » de l'Univers a été formulée il y a près de cent ans d'ici sur la base des travaux de Clausius**) qui écrivait en étendant les lois de la thermodynamique à tout l'Univers: « L'énergie du monde reste constante, l'entropie du monde tend vers un maximum ». Cela signifie que l'Univers viendra tôt ou tard à l'état d'équilibre thermodynamique; alors tous les processus cesseront et le monde sera plongé dans l'état de « mort thermique », la température, ainsi que tous les pa-

---

et non seulement pratiquement mais aussi théoriquement. Tous nos appareils, soupapes, et autres se composent eux-mêmes de molécules et effectuent eux-mêmes certaines oscillations autour de la position d'équilibre, oscillations qui sont tout à fait indépendantes des fluctuations de densité du gaz. Le résultat désiré pourrait être obtenu à un certain instant déterminé mais à l'instant suivant il serait de nouveau compensé par les oscillations de l'appareil et du gaz.

*) Le système dont une partie est constituée par l'Univers que nous observons (Métagalactique) est appelé ensemble de l'Univers.

**) Cette « théorie » a depuis connu une extension assez importante. C'est ainsi par exemple que dans le livre de J. Jeans *The Universe around us* (Cambridge, University press, 1930, p. 320) on lit: « L'Univers ne peut pas exister éternellement; un temps viendra tôt ou tard où son dernier erg d'énergie atteindra le plus haut point sur l'échelle de l'utilité descendante et à cet instant la vie active de l'Univers devra cesser ».

ramètres intensifs, seront les mêmes en tous les endroits de l'Univers, de sorte qu'il n'y aura pas de causes pouvant provoquer le déroulement des processus quels qu'ils soient.

La conception de « mort thermique » de l'Univers mène directement à l'obscurantisme clérical.

Engels a soumis les vues de Clausius à une critique de principe en montrant que la conception de « mort thermique » de l'Univers est en contradiction avec la loi de conservation et de conversion de l'énergie, car cette loi établit non seulement l'indestructibilité quantitative du mouvement de la matière, mais également la faculté permanente de subir des transformations qualitatives de différentes formes l'une en l'autre.

Les physiciens d'avant-garde du siècle passé se sont dressés eux aussi contre la conception de Clausius.

Ce sont les travaux de l'éminent physicien matérialiste Boltzmann qui ont eu une grande importance progressiste.

A la conception de « mort thermique » de l'Univers de Clausius Boltzmann a opposé une « hypothèse de fluctuations ». Boltzmann a établi pour la première fois la nature statistique du second principe de la thermodynamique. D'après Boltzmann, l'état d'équilibre thermodynamique n'est que l'état le plus fréquent, le plus probable; un système à l'état d'équilibre peut toujours devenir le siège de fluctuations spontanées aussi fortes que l'on veut.

En appliquant l'hypothèse des fluctuations à l'ensemble de l'Univers, Boltzmann est arrivé à cette conclusion que l'Univers est en règle générale à l'état d'équilibre thermodynamique mais subit inévitablement des fluctuations dont l'envergure peut atteindre n'importe quelle valeur. C'est ainsi que la partie de l'Univers dans laquelle nous nous trouvons constitue une de ces grandes fluctuations. Toute fluctuation doit finir par disparaître, mais il est aussi inévitable que d'autres fluctuations de ce genre se produisent en d'autres endroits de l'Univers. Ainsi, selon Boltzmann, certains mondes périssent alors que d'autres naissent.

Plusieurs objections ont été opposées à l'hypothèse des fluctuations de Boltzmann. L'une d'elles indiquait que la probabilité des fluctuations, tant soit peu grandes, est infiniment petite. Ni la conception de « mort thermique » ni l'hypothèse des fluctuations ne tenaient compte de la spécificité de l'Univers en tant que système dans lequel un rôle prépondérant est joué par la gravitation. Si, pour un gaz parfait, la répartition uniforme des particules dans l'espace est la plus probable, dans le système de particules soumises à la gravitation la répartition uniforme ne correspond pas au maximum d'entropie. La formation des étoiles et des galaxies à partir d'une répartition uniforme de la matière n'est pas le résultat des fluctuations, mais celui d'un processus naturel au cours duquel l'entropie évolue en croissant.

De nos jours, la question de la « mort thermique » de l'Univers se pose autrement que du temps de Clausius-Boltzmann et du passé récent. Suivant les idées actuelles, basées sur les observations, la Métagalaxie est un système en expansion et donc non stationnaire. Cela signifie que la question de la « mort thermique » de l'Univers ne peut même pas être posée. En effet, la prise en compte des traits spécifiques de l'Univers dans la théorie de la gravitation d'Einstein conduit à la conclusion que pour l'Univers il n'existe pas d'état d'entropie maximale. C'est pourquoi l'entropie de l'Univers peut croître indéfiniment dans chacune de ses parties sans que l'Univers s'approche de l'état d'entropie maximale, c'est-à-dire de la « mort thermique » (v. chap. 8).

La croissance irréversible de l'entropie dans les systèmes isolés détermine, suivant le second principe de la thermodynamique, la différence entre les événements futurs et les événements passés. Ceci a conduit Boltzmann à l'idée d'utiliser le second principe pour définir la croissance du temps. D'après Boltzmann, notre temps croît dans le sens de l'augmentation de l'entropie dans la partie habitée de l'Univers; quant à la partie de l'Univers où se déroulent des écarts par rapport à l'état d'équilibre (des fluctuations), le temps s'y écoule en sens inverse.

Dans ses travaux publiés en 1960-1963, F. Hoyle a proposé de définir le sens positif du temps (« la flèche du temps ») d'après l'expansion de l'Univers, c'est-à-dire par l'augmentation de la distance entre les galaxies. Si les galaxies se rapprochaient naguère, alors, suivant Hoyle, le temps s'écoulait en sens opposé au temps actuel.

Il existe aussi une théorie causale du temps suivant laquelle l'ordre temporel, allant depuis le passé par le présent vers le futur, est caractérisé par l'ordre causal: de la cause à la conséquence. Mais l'analyse de cette théorie montre qu'elle comporte un cercle logique: pour définir l'ordre causal on utilise implicitement la notion d'ordre temporel qui reste à établir.

Actuellement il n'existe pas encore de solutions univoques et définitives de la question concernant l'asymétrie de l'ordre temporel (l'irréversibilité du temps).

L'auteur est d'avis que le sens de l'écoulement du temps est prédéterminé par la définition même de la catégorie de temps comme une forme d'existence de la matière exprimant le processus des passages mutuels entre l'être et le non-être. La distinction entre le présent, le passé et le futur est la distinction entre ce qui est en train de se réaliser, ce qui s'est réalisé et ce qui ne s'est pas encore réalisé. C'est précisément le processus d'établissement qu'exprime l'aspect temporel de changement. L'acte d'établissement, de réalisation, c'est l'état éternel en mouvement perpétuel du monde matériel qui se trouve exprimé par la réalité [5].

On peut en conclure que « la flèche du temps » a une direction

objective dans un seul sens : du non-être vers l'être, dans le sens du développement des objets, de leur établissement, de leur formation progressive et de leur destruction comme tels. Cette irréversibilité du sens de l'écoulement du temps existe aussi bien dans le monde de l'entropie croissante que dans celui des fluctuations de Boltzmann, tant dans l'Univers en expansion que dans l'Univers en contraction. Les définitions du sens de temps tant d'après Boltzmann que selon Hoyle sont des définitions empiriques commodes pour une détermination pratique de la croissance du temps mais elles sont des conséquences du sens objectif de temps qui découle du contenu même de la notion de temps.

PROBLÈMES

3.1. Est-il possible de réaliser un processus dans lequel la chaleur prise à la source chaude se transforme intégralement en travail?

3.2. Il existait une opinion selon laquelle le passage de la chaleur d'un corps à température plus élevée à un corps à température moins élevée serait analogue à la descente d'un corps pesant d'une hauteur plus grande à une hauteur moins grande. Pourquoi est-elle erronée?

3.3. Soit un verre de laboratoire placé sur un bain de sable et rempli au fond par une couche d'aniline et ensuite par de l'eau presque jusqu'à bord. Au bout d un certain temps une goutte d'aniline atteint la surface libre de l'eau

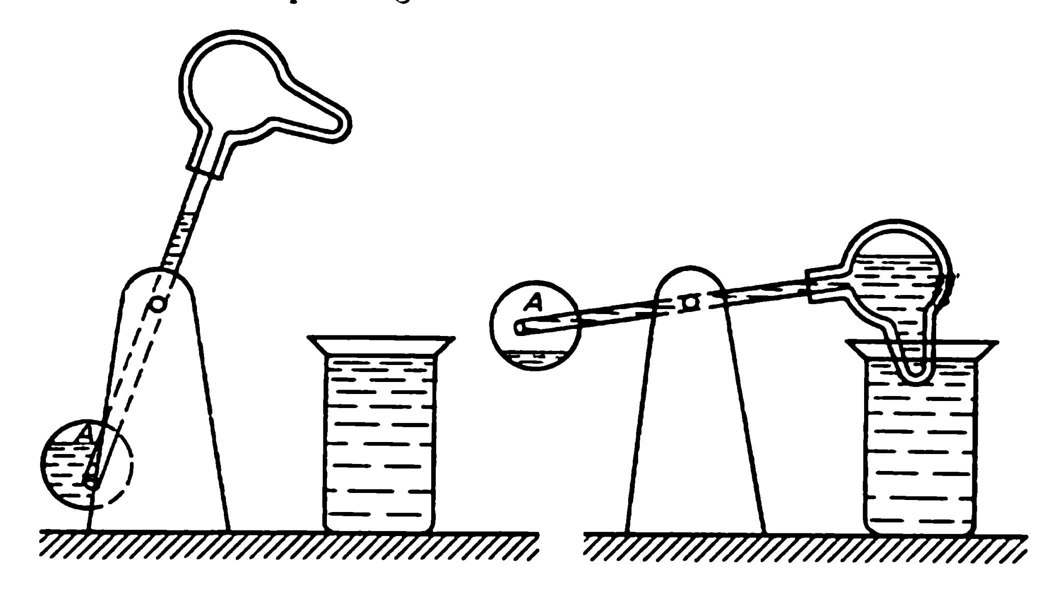


Fig. 12

en effectuant un travail contre la pesanteur et retombe ensuite au fond du verre. Ce processus se répétera tant que le bain est chauffé. Comment peut-on expliquer ce mouvement de la goutte? N'est-il pas en contradiction avec le second principe qui indique qu'il est impossible de produire périodiquement du travail aux frais de la chaleur en n'utilisant qu'une seule source de chaleur?

3.4. Une illustration très représentative du second principe de la thermodynamique est fournie par le jouet chinois de la figure 12. Il se présente sous la forme d'une ampoule de verre hermétiquement soudée et tournant autour d'un axe métallique. L'ampoule est remplie d'un liquide volatile. A l'état d'équilibre,

la tige de l'oiseau est écartée de quelques degrés par rapport à la verticale. La tête et le bec sont recouverts d'une mince couche d'ouate. Si l'on humidifie légèrement la tête, en plongeant, par exemple, le bec dans un verre d'eau, l'oiseau continuera à « boire » périodiquement de l'eau dans le verre. Expliquer ce « comportement » de l'oiseau.

3.5. L'expression différentielle de l'élément de chaleur δQ n'est holonome que pour des systèmes thermiquement homogènes. Montrer que pour des systèmes thermiquement non homogènes δQ est non holonome.

3.6. Démontrer le théorème de Gibbs sur l'entropie d'un mélange de gaz parfaits en utilisant la loi de Dalton.

3.7. Montrer que la différence de température entre 10^{-3} et 10^{-5} K est équivalente à la différence de température entre 3 et 300 K, c'est-à-dire que dans l'échelle Kelvin des intervalles de température ΔT égaux ne sont pas équivalents.

3.8. Les équations d'état et d'énergie d'un gaz électronique parfait sont liées par la relation $pV = {}^2/_3\ U$. Trouver pour ce gaz l'équation de l'adiabatique en variables p, V et T, V.

3.9. Le coefficient de dilatation volumétrique α de l'eau change de signe à 4 °C et prend une valeur négative pour 0 °C $< t <$ 4 °C. Montrer que lors de la compression adiabatique dans cet intervalle de température l'eau se refroidit au lieu de s'échauffer comme les autres liquides et tous les gaz.

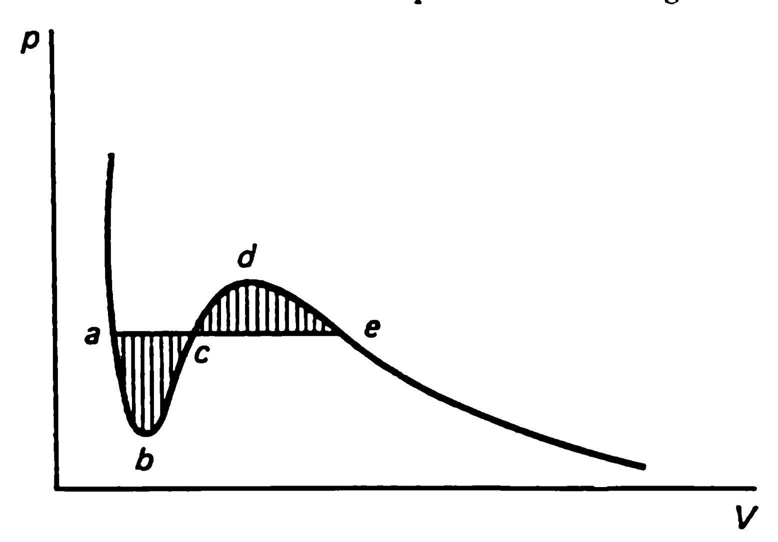


Fig. 13

3.10. En faisant usage de l'équation fondamentale de la thermodynamique, établir la règle de Maxwell: dans le diagramme en V, p, les surfaces formées par l'intersection de l'isotherme de Van der Waals et de la droite expérimentale isotherme-isobare *ae* (fig. 13), correspondant à l'équilibre liquide-vapeur, sont égales l'une à l'autre.

3.11. Calculer l'entropie d'un gaz de Van der Waals et trouver l'équation de son adiabatique.

3.12. Calculer la différence $C_p - C_V$ pour un gaz de Van der Waals.

3.13. Montrer que l'équation d'état d'un paramagnétique parfait dont l'énergie interne ne dépend que de la température est de la forme $J = f\ (H/T)$.

3.14. Montrer que pour des paramagnétiques obéissant à la loi de Curie $\varkappa = C/T$ ($\varkappa$ est la susceptibilité paramagnétique, C, la constante de Curie) l'énergie interne est indépendante de l'aimantation J (ou de l'intensité H de champ magnétique).

3.15. Calculer la différence $C_E - C_\lambda$ entre les capacités calorifiques à contrainte constante et à déformation constante pour une barre solide élastique.

3.16. Calculer la différence $C_f - C_l$ entre les capacités calorifiques à traction constante et à longueur constante d'un faisceau en caoutchouc dont l'équation d'état est de la forme $f = CT [l/l_0 - (l_0/l)^2]$, où f est la traction, $C = C^{te} > 0$ et l est la longueur. Montrer que l'énergie interne d'un tel caoutchouc ne dépend que de la température et que lors de la traction le caoutchouc s'échauffe.

3.17. Calculer la différence $C_E - C_D$ entre les capacités calorifiques d'un diélectrique à intensité de champ E constante et à déplacement électrique D constant.

3.18. Montrer que pour des substances dont la pression est une fonction linéaire de la température T la capacité calorifique C_V ne dépend pas du volume.

3.19. Soit un corps froid introduit de l'extérieur dans une chambre. Montrer que l'énergie interne du corps augmente dans ce cas aux frais de l'énergie de l'air extérieur et non intérieur et que lors du chauffage l'énergie interne et l'entropie de l'air à l'intérieur de la chambre diminuent.

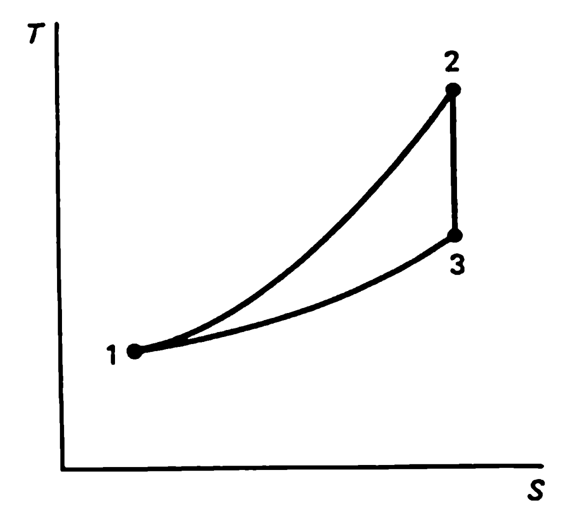


Fig. 14

3.20. Montrer que le rendement d'un cycle de Carnot est plus élevé que le rendement de tous les autres cycles effectués dans un même intervalle de température.

3.21. Calculer le rendement d'une machine frigorifique à air froid, fonctionnant suivant le cycle de Stirling formé de deux isothermes $T = T_1$ et $T = T_2$ et de deux isochores $V = V_1$ et $V = V_2$ et le comparer avec le rendement d'une machine fonctionnant suivant un cycle de Carnot entre les mêmes températures T_1 et T_2.

3.22. Envisageons un cycle de Carnot utilisant l'eau en tant que fluide moteur. Les températures de la source chaude et de la source froide sont égales respectivement à 6 et 2 °C: à 6 °C l'eau subit une détente isotherme et à 2 °C, une compression isotherme. Par suite d'un comportement anormal de l'eau à $t < 4$ °C la chaleur sera fournie aux deux températures et transformée intégralement en travail, ce qui est en contradiction avec le second principe de la thermodynamique. Comment peut-on lever cette contradiction?

3.23. Calculer le rendement d'un cycle de Lenoir composé d'une transformation isochore *1-2*, d'une transformation adiabatique *2-3* et d'une transformation isobare *3-1* (fig. 14). Le paramètre du cycle est le degré d'élévation de la pression $\delta = p_2/p_1$.

3.24. Calculer le rendement d'un moteur à combustion interne fonctionnant suivant le cycle d'Otto dans lequel la compression et la détente du mélange gazeux se font adiabatiquement alors que sa combustion s'effectue à volume constant (fig. 15). Le paramètre du cycle est constitué par le taux de compression $\varepsilon = V_1/V_2$.

3.25. Calculer le rendement d'un moteur à combustion interne fonctionnant suivant le cycle Diesel, dont le diagramme est représenté à la figure 16: *1-2* est la compression adiabatique de l'air atmosphérique, *2-3*, la détente isobare (l'injection et la combustion du mélange gazeux); *3-4*, la détente adiabatique; *4-1*, le refroidissement isochore. Les paramètres du cycle sont le taux de compression $\varepsilon = V_1/V_2$ et le taux de prédétente $\rho = V_3/V_2$.

3.26. Le processus de diffusion de différents gaz est irréversible. Comment peut-on réaliser un mélange réversible de gaz ? Quelle est l'entropie d'un mélange de gaz parfaits différents?

3.27. Soit un récipient rempli d'un gaz parfait et divisé par une paroi en deux parties égales de volume V, dont chacune contient une mole de gaz à la température T. L'entropie du gaz contenu dans n'importe laquelle partie est égale à $S = C_V \ln T + R \ln V + S_0$, et l'entropie de tout le gaz est égale à la somme des entropies des deux parties du récipient: $S_I = 2S = 2C_V \ln T + 2R \ln V + 2S_0$. Après enlèvement de la paroi, les deux portions de gaz se trouvant à la même température et sous la même pression se mélangent, de sorte que tout le gaz occupe le volume $2V$. L'entropie du gaz après le mélange est

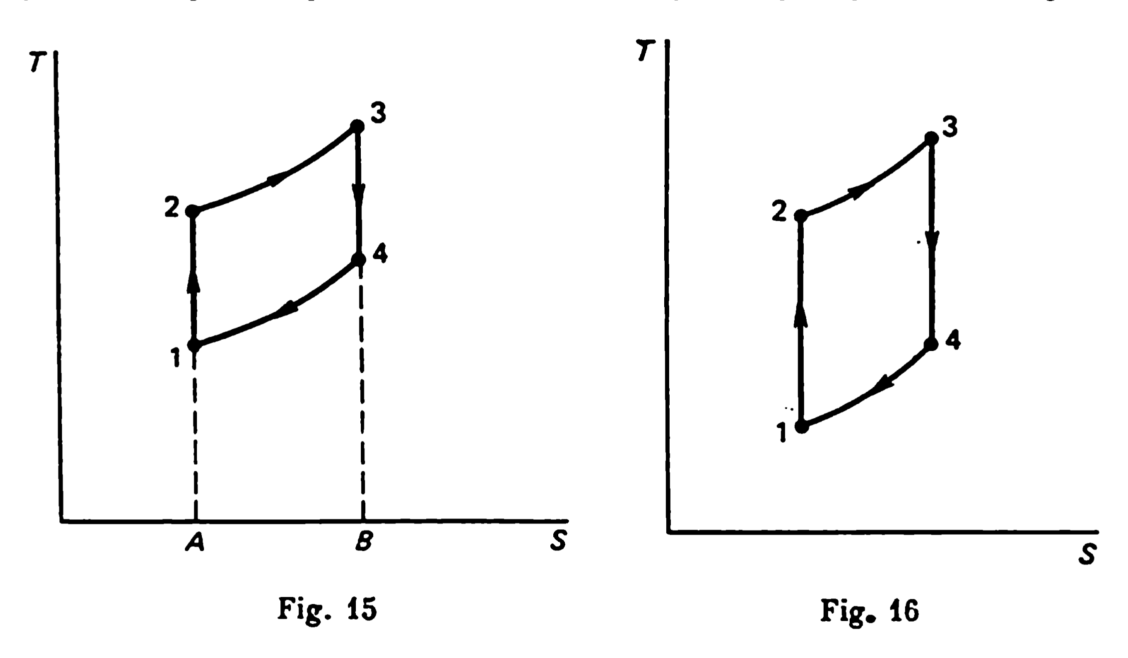


Fig. 15 Fig. 16

$S_{II} = 2C_V \ln T + 2R \ln 2V + 2S_0$. La variation d'entropie par suite du mélange sera $\Delta S = S_{II} - S_I = 2R \ln 2$. D'un autre côté, puisqu'après élimination de la paroi le système constitué par deux portions d'un même gaz ne parcourt aucune transformation thermodynamique son entropie doit rester inchangée. En quoi consiste l'erreur d'un tel raisonnement conduisant à $\Delta S \neq 0$?

3.28. Soit un récipient rempli d'un gaz parfait et divisé par une paroi en deux parties égales dont chacune contient ν moles de gaz dans le volume V. Montrer qu'après enlèvement de la paroi l'entropie du système vaut la somme des entropies des parties mélangées de gaz dont chacune occupe séparément le volume de tout le système déduction faite de $2\nu R \ln 2$.

3.29. Calculer l'entropie ΔS du mélange lors de la diffusion de deux portions A et B d'un même gaz ayant avant le mélange un même volume V, une même température T, mais des pressions différentes (c'est-à-dire des nombres de particules N_1 et N_2 différentes). Déterminer le domaine de variation de ΔS lorsque N_1 et N_2 varient, mais le nombre total de particules $N_1 + N_2 = 2N$ reste inchangé.

3.30. Calculer l'entropie ΔS du mélange de gaz A et B dont chacun représente un mélange de N particules de gaz parfaits C et D, le gaz A contenant Nx_1 particules C et Nx_2 particules D, tandis que le gaz B est constitué par Ny_1 particules C et Ny_2 particules D $(x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1)$. Déterminer le domaine de variation de ΔS lorsque la composition des gaz A et B varie mais le nombre N de particules constitutives de chaque gaz reste inchangé.

3.31. Soit 3 m^3 de NO qui diffusent dans 3 m^3 de SO_2 sous une pression totale constante de 2020 GPa et à la température de 0 °C. Calculer la variation d'entropie.

3.32. Calculer la variation d'entropie ΔS lors du mélange de deux masses égales d'un même gaz parfait, se trouvant initialement: a) sous une même pression p et à des températures différentes T_1 et T_2 ; b) à une même température T mais sous des pressions différentes p_1 et p_2. Déterminer le domaine de variation de ΔS dans les deux cas.

3.33. Montrer sur l'exemple d'énergie interne et d'enthalpie d'un gaz parfait qu'à la différence de l'entropie, la variation de ces fonctions d'état additives lors du mélange de gaz ne subit pas de saut lorsqu'on passe d'un mélange de gaz différents à un mélange de gaz identiques.

3.34. Considérer la variation de densité d'un gaz lors de son mélange isotherme avec des gaz différents et expliquer sur cette base le paradoxe de Gibbs et le paradoxe d'Einstein en utilisant à cet effet les expressions donnant l'entropie et l'énergie interne d'un gaz faiblement dégénéré contenant N atomes dans un volume V à une température T:

$$S=kN\left[\ln\frac{V}{N}+\frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],\quad U=\frac{3}{2}NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

où k est la constante de Boltzmann; m, la masse des atomes; h, la constante de Planck; $\delta = -1$ pour un gaz de Bose et $\delta = 1$ pour un gaz de Fermi.

3.35. L'énergie interne d'un gaz faiblement dégénéré contenant N atomes dans un volume V à une température T a pour expression

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

où k est la constante de Boltzmann; m, la masse des atomes, h, la constante de Planck; $\delta = -1$ pour un gaz de Bose et $\delta = 1$ pour un gaz de Fermi. Trouver la variation de température lors du passage d'un mélange adiabatique de gaz dégénérés aussi voisins que l'on veut à un mélange de gaz identiques.

3.36. Soit une mole de gaz parfait occupant un volume V_1 et subissant une détente adiabatique dans le vide jusqu'à un volume V_2. Calculer la variation d'entropie.

3.37. Selon le second principe, le travail accompli dans une transformation isotherme fermée en équilibre est nul. Montrer que l'utilisation des transformations hors d'équilibre permet de réaliser un processus fermé avec un travail non nul avec un seul thermostat.

3.38. Lors d'un contact thermique de courte durée entre deux corps, une quantité de chaleur $Q > 0$ est passée du premier corps à température T_1 au deuxième corps à température T_2. Calculer la variation d'entropie de ce système de corps. Peut-on considérer que la variation d'entropie du premier corps est $\Delta S_1 = -Q/T_1$, celle du deuxième corps, $\Delta S_2 = Q/T_2$ et la variation d'entropie de tout le système due au contact thermique des corps constitutifs, $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q\,(1/T_2 - 1/T_1)$?

3.39. Soit un système qui subit une première fois une détente adiabatique quasi statique et une deuxième fois, une détente adiabatique non statique. Si la diminution de l'énergie interne est la même dans les deux cas, on a suivant le premier principe $\delta W = \delta W_{\text{h.e.}}$. Comment peut-on le mettre en accord avec le second principe qui établit que $\delta W > \delta W_{\text{h.e.}}$?

3.40. En supposant qu'il existe une dépendance fonctionnelle entre l'entropie S et la probabilité W d'un état d'un système (le principe de Boltzmann) et en mettant à profit les propriétés générales de l'entropie et de la probabilité, établir la relation de Boltzmann $S = k \ln W$.

3.41. Soient deux corps aux températures de 27 et 28 °C mis en contact. Pendant un certain temps une quantité de chaleur égale à 10^{-7} J est passée du corps plus chaud sur le corps moins chaud. Déterminer de combien de fois variera par suite de ce passage la probabilité d'état de ces corps. Quelle est la probabilité

du passage inverse ? Comment variera le résultat si la quantité de chaleur passée est égale à $1,2 \cdot 10^{-16}$ J ?

3.42. Déterminer le coefficient d'amplification calorifique φ d'une pompe à chaleur et le coefficient d'effet calorifique ψ d'une machine frigorifique si la transformation fermée de ces machines est un cycle de Carnot inversé effectué entre les températures T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$). Montrer que les variations des températures T_1 et T_2 ont une influence différente tant sur φ que sur ψ.

3.43. Le XIXe a vu apparaître deux grandes théories de l'évolution. La première — le second principe de la thermodynamique — détermine l'évolution de la substance dans un système isolé vers l'état d'équilibre le plus probable d'entropie maximale, c'est-à-dire de désordre maximal. La deuxième théorie, qui est celle de l'évolution biologique de Darwin, détermine l'évolution des êtres vivants à partir des microorganismes les moins perfectionnés jusqu'à la structure hautement organisée de l'organisme humain avec son cerveau pensant. Peut-on conclure à partir de ces théories que la vie organique n'obéit pas au second principe de la thermodynamique ?

3.44. Soient deux moles de mélange, une mole de H_2 et une mole de Cl_2, occupant un volume $2V$ dans l'obscurité. La réaction $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ peut se produire par deux voies :

a) à température T constante, la lumière provoque une réaction avec dégagement d'une chaleur q et diminution d'entropie de q/T ;

b) le mélange est divisé dans l'obscurité par une paroi en deux parties égales et dans l'une d'elles une réaction est provoquée à l'aide de la lumière, avec pour résultat une diminution de l'entropie de $q/(2T)$, après quoi la paroi est enlevée, toujours dans l'obscurité, et l'entropie subit un accroissement de $2R \ln 2$; puis, on provoque de nouveau la réaction à l'aide de la lumière et, comme dans ce cas la chaleur de la réaction ne dépend pas du volume, l'entropie du système diminue de $q/(2T)$. Finalement, la variation d'entropie totale dans la première voie $\Delta S_1 = -q/T$ et dans la deuxième voie, $\Delta S_2 = -q/T + 2R \ln 2$, c'est-à-dire que $\Delta S_2 > \Delta S_1$, ce qui est en contradiction avec la propriété de l'entropie qui est une fonction d'état univoque. Expliquer cette contradiction.

CHAPITRE 4

TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Au début du XXe siècle (en 1906), en se basant sur les résultats des recherches concernant les propriétés des corps à basse température, W. Nernst établit le troisième principe de la thermodynamique (appelé aussi théorème thermique de Nernst), lequel, après de longues années de discussion, a été justifié aussi nettement que les deux premiers principes *).

Le domaine des applications directes du troisième principe est constitué par les processus se déroulant à basse température. Mais cette loi joue également un rôle important dans un intervalle de température plus large parce qu'elle permet de calculer des constantes additives qui figurent dans les expressions de l'entropie et ne peuvent être calculées par aucun autre procédé thermodynamique.

●

§ 21. Enoncé du troisième principe de la thermodynamique

La découverte du troisième principe de la thermodynamique est liée à la détermination de l'affinité chimique qui est une grandeur caractérisant la tendance des différentes substances à réagir chimiquement l'une avec l'autre. Cette grandeur se mesure par le travail W des forces chimiques lors de la réaction.

Les premier et second principes de la thermodynamique ne permettent de calculer l'affinité chimique W qu'à une certaine fonction indéterminée I (V) près (v. § 48). Pour pouvoir déterminer cette fonction les deux premiers principes doivent être complétés de nouvelles données expérimentales sur les propriétés des corps. Aussi, Nernst a-t-il effectué des recherches expérimentales fort poussées portant sur le comportement des substances à basse température. C'est à la suite de ces recherches qu'a été énoncé le *troisième principe de la thermodynamique*: *au fur et à mesure que la température s'approche de* 0 K, *l'entropie de tout système à l'état d'équilibre subis-*

*) La question d'une justification statistique satisfaisante du troisième principe n'est pourtant pas encore résolue et la justification largement répandue de cette loi sur la base de la non-dégénérescence du niveau fondamental du système n'est pas suffisante.

sant des transformations isothermes cesse de dépendre des paramètres d'état thermodynamiques quelconques et prend à la limite ($T = 0$ K) *une valeur constante, la même pour tous les systèmes, qu'on peut poser comme étant égale à zéro.*

Cette assertion est générale, premièrement parce qu'elle se rapporte à tout système en équilibre, et deuxièmement, parce que pour $T \to 0$ K l'entropie est indépendante de la valeur de tout paramètre du système. Ainsi, suivant le troisième principe

$$\lim_{T \to 0\mathrm{K}} [S(T, x_2) - S(T, x_1)] = 0 \qquad (4.1)$$

ou encore

$$\lim_{T \to 0\mathrm{K}} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = 0, \qquad (4.2)$$

où x est tout paramètre thermodynamique (a_i ou A_T) *).

Etant la même pour tous les systèmes, la valeur limite de l'entropie n'a aucun sens physique et de ce fait elle est posée comme nulle. Comme le montre une étude statistique de cette question, l'entropie n'est déterminée, de par son essence, qu'à une constante arbitraire près (de même, par exemple, que le potentiel électrique d'un système de charges en un point quelconque du champ). Il n'y a donc aucune raison pour introduire une certaine « entropie absolue », comme le faisaient Planck et certains autres savants.

La constance de l'entropie ($\Delta S \to 0$) quand $T \to 0$ K signifie en vertu de (4.1) qu'une transformation isotherme évoluant à $T = 0$ K est simultanément une transformation isentropique et donc adiabatique**). Ainsi, suivant le troisième principe, l'isotherme zéro se confond avec l'isentropique zéro et avec l'adiabatique.

Il existe plusieurs substances (certains alliages, glycérine, CO, NO et autres) pour lesquelles ΔS tend, lorsque $T \to 0$ K, vers une valeur non nulle.

Une analyse minutieuse montre que cette contradiction apparente avec le troisième principe est liée à la « congélation » de certaines substances à des états métastables ou hors d'équilibre, états dans lesquels ces substances peuvent séjourner à basse température pendant longtemps (quelques jours ou même semaines) avant de passer à des états d'équilibre stables. Les mesures effectuées avec de grands

*) Signalons qu'en déterminant la limite des dérivées $(\partial S/\partial x)_T$ pour $T \to 0$K le troisième principe de la thermodynamique ne détermine pas la limite des dérivées $(\partial S/\partial T)_x$ quand $T \to 0$ K: pour la plupart des corps $\lim_{T \to 0K} (\partial S/\partial T)_x = 0$, tandis que pour certains corps cette limite est différente de zéro (v. problème 5.13).

**) Par conséquent, dans un diagramme entropique à $T = 0$ K l'axe des entropies se réduit à un seul point, de sorte que cet axe doit être tracé au niveau d'une certaine température supérieure à 0 K.

intervalles de temps ont montré que la différence d'entropie ΔS disparaît toujours quand $T \to 0$ K.

Actuellement, la validité du troisième principe est justifiée pour tous les systèmes thermodynamiques à l'état d'équilibre.

§ 22. Quelques conséquences du troisième principe de la thermodynamique

Le troisième principe permet de tirer des conclusions sur le comportement des grandeurs thermodynamiques lorsque $T \to 0$ K. Examinons certaines des conséquences du troisième principe (v. problèmes 4.1, 4.3).

Impossibilité d'atteindre le zéro absolu. — Du troisième principe il résulte immédiatement que la température 0 K est impossible à atteindre.

En effet, le refroidissement d'un système s'obtient par des transformations alternées de détente adiabatique (dans laquelle la température baisse) et de compression isotherme (dans laquelle l'entropie diminue). Suivant le troisième principe, lorsque la température est proche de 0 K, l'entropie cesse de varier dans les transformations isothermes lors de la compression. Cela signifie que l'état de $S = 0$ est impossible à réaliser au moyen d'un nombre fini de transformations indiquées et donc le zéro absolu est lui aussi impossible à atteindre parce que selon le même principe l'état de $T = 0$ K se confond avec l'état de $S = 0$. On ne peut s'approcher de la température 0 K que de façon asymptotique.

D'après son contenu cette conséquence du troisième principe est équivalente au principe lui-même, c'est-à-dire que si le troisième principe est faux, on peut atteindre la température 0 K, et si le zéro absolu peut être atteint, la différence entre les valeurs de l'entropie à 0 K doit être non nulle (v. problème 4.1). C'est pour cette raison que le troisième principe de la thermodynamique est souvent appelé principe de l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu. C'est précisément sous cette forme que Nernst, qui n'approuvait pas et n'employait pas la notion d'entropie, a énoncé le troisième principe. Cependant, l'énoncé du troisième principe sous la forme de la loi régissant le comportement de l'entropie lorsque $T \to 0$ K est plus commode, parce qu'il conduit directement à l'expression mathématique (4.2).

Comportement des coefficients thermiques pour $T \to 0$ K. — Le coefficient de dilatation thermique

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

et le coefficient de pression thermique

$$\gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

de même qu'en général les grandeurs thermodynamiques $(\partial a/\partial T)_A$ et $(\partial A/\partial T)_a$, doivent, suivant le troisième principe, tendre vers zéro quand $T \to 0$ K. En effet, en soustrayant la différentielle d (TS) des deux membres de l'équation fondamentale de la thermodynamique $dU = T\, dS - \sum_i A_i\, da_i$, on obtient

$$d(U - TS) = -S\, dT - \sum_i A_i\, da_i. \tag{4.3}$$

et, comme d $(U-TS)$ est une différentielle totale, on a $(\partial S/\partial a_i)_T = (\partial A_i/\partial T)_{a_i}$.

D'après l'expression (4.2) du troisième principe, lorsque $T \to 0$ K, l'entropie cesse de dépendre des paramètres d'état, c'est-à-dire que $\lim_{T\to 0K} (\partial S/\partial a_i)_T = 0$ et donc

$$\lim_{T\to 0K} \left(\frac{\partial A_i}{\partial T}\right)_{a_i} = 0. \tag{4.4}$$

Si l'on ajoute aux deux membres de l'équation (4.3) la différentielle d $\sum_i A_i a_i$, on obtient

$$d\left(U - TS + \sum_i A_i a_i\right) = -S\, dT + \sum_i a_i\, dA_i,$$

d'où $-(\partial S/\partial A_i)_T = (\partial a_i/\partial T)_{A_i}$, et suivant l'équation (4.2)

$$\lim_{T\to 0K} \left(\frac{\partial a_i}{\partial T}\right)_A = 0. \tag{4.5}$$

Dans le cas particulier où $a = V$ et $A = p$, les formules (4.4) et (4.5) donnent

$$\lim_{T\to 0K} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0K} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = 0$$

et donc les coefficients thermiques de dilatation α et de pression γ s'annulent quand $T \to 0$ K.

En adoptant pour les forces généralisées A_i dans la formule (4.4) la tension superficielle σ ou la f.é.m. $\mathcal{E}$ d'une pile hydro-électrique, par exemple, nous constatons que pour $T \to 0$ K toutes ces grandeurs cessent de dépendre de la température et, par voie de conséquence, le coefficient de température de tension superficielle $\partial\sigma/\partial T$ ou le coefficient de température de f.é.m. $\partial\mathcal{E}/\partial T$ doivent s'annuler lorsque la température s'approche de 0 K. D'une manière analogue, pour $a = J$, P, etc., la formule (4.5) permet de conclure que le coefficient de température d'aimantation $(\partial J/\partial T)_H$ et le coefficient de température de polarisation $(\partial P/\partial T)_E$ s'annulent quand $T \to 0$ K.

Ces conclusions tirées du troisième principe ont été confirmées expérimentalement.

Calcul de l'entropie et comportement des capacités calorifiques lorsque $T \to 0$ K. — Le troisième principe de la thermodynamique a permis de simplifier considérablement le calcul de toutes les fonctions thermodynamiques. Ainsi, avant l'établissement du troisième principe, pour calculer l'entropie il était par exemple nécessaire de connaître la variation des capacités calorifiques avec la température et l'équation d'état.

Or, suivant le troisième principe, l'entropie peut être calculée si l'on ne connaît que la variation de la capacité calorifique en fonction de la température, sans avoir recours à l'équation d'état qui est inconnue pour des corps condensés. En effet, à partir des expressions des capacités calorifiques

$$C_V = T\,(\partial S/\partial T)_V,\quad C_p = T\,(\partial S/\partial T)_p$$

le troisième principe permet d'obtenir par intégration

$$S(V,\ T) = \int_0^T \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T,\quad S(p,\ T) = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T. \tag{4.6}$$

Ainsi le calcul de l'entropie se ramène uniquement à la détermination de la variation des capacités calorifiques avec la température. Ceci explique pourquoi le « problème de la capacité calorifique », étudié par Einstein, Debye, Born, Cramers et autres, a pris une place si importante dans la physique du début du XXe siècle.

Suivant le troisième principe, l'entropie à $T = 0$ K a une valeur finie comme à toute autre température, et de ce fait les intégrales entrant dans les formules (4.6) doivent être convergentes. Cette condition est réalisée si les fonctions C_V/T et C_p/T sous le signe d'intégration croissent plus lentement que $1/T$: $C_V/T = C/T^{\alpha}$($C = C^{te}$, $\alpha < 1$) à la borne inférieure, c'est-à-dire lorsque $T \to 0$ K, ce qui donne

$$C_V = CT^{1-\alpha} = CT^n\ (n = 1 - \alpha > 0). \tag{4.7}$$

Dans ce cas $C_V \to 0$, $C_p \to 0$ quand $T \to 0$ K.

A la différence de la conclusion sur l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu, cette conséquence du troisième principe n'est pas équivalente dans sa plénitude au troisième principe lui-même, parce qu'elle n'est obtenue que dans l'hypothèse où l'entropie a à la limite, quand $T = 0$ K, une valeur finie et n'exclut pas à cette température la variation de l'entropie en fonction des paramètres d'état, ce qui

n'a pas lieu suivant le troisième principe *). D'après la formule (4.7), la dérivée $(\partial S/\partial T)_{V}$ varie, lorsque $T \to 0$ K, suivant la loi

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C}{T^{\alpha}} \qquad (4.8)$$

et prend à la limite une valeur nulle (si $\alpha < 0$), une valeur constante (si $\alpha = 0$) ou une valeur infinie (si $0 < \alpha < 1$). Ainsi, comme il a déjà été dit, le troisième principe ne détermine pas la limite des dérivées de la forme $(\partial S/\partial T)_x$ à $T = 0$ K.

Dégénérescence d'un gaz parfait. — L'expression donnant l'entropie d'une mole de gaz parfait

$$S = C_V \ln T + R \ln (V/N) + S_0,$$

obtenue à partir de l'équation de Clapeyron-Mendéléev $pV = RT$ et de la proposition que la capacité calorifique C_V d'un gaz monoatomique est indépendante de la température, contredit le troisième principe à deux égards : premièrement, la variation d'entropie

$$(\Delta S)_T = R \ln (V_2/V_1)$$

dans une transformation isotherme, lorsque $T = 0$ K, est différente de zéro et, deuxièmement, lorsque $T \to 0$ K, l'entropie tend vers $-\infty$ et non vers une valeur constante. Cela signifie qu'à basse température le comportement d'un gaz parfait ne doit pas obéir à l'équation de Clapeyron-Mendéléev et à la loi $C_V = \mathrm{C^{te}}$, mais est régi par une autre loi. Cet écart du gaz parfait par rapport aux lois classiques régissant les gaz (obtenues à partir de la statistique classique) porte le nom de *dégénérescence*.

Ainsi, le troisième principe prédit la dégénérescence des gaz parfaits à basse température. Le développement de la statistique quantique a montré qu'une telle dégénérescence a réellement lieu. Elle témoigne de l'insuffisance, dans le domaine des basses températures, de la mécanique classique et de la statistique classique à laquelle elle sert de base. La statistique quantique montre que le troisième principe de la thermodynamique traduit la manifestation macroscopique des propriétés quantiques des systèmes réels à basses températures.

Calcul des constantes entropique et chimique des gaz parfaits. — On sait que le second principe ne résout pas la question concernant la forme explicite des constantes entropique et chimique d'un gaz parfait dont la connaissance est nécessaire pour l'étude de l'équilibre

*) La conclusion selon laquelle les capacités calorifiques tendent vers zéro lorsque $T \to 0$ K peut être tirée également des deux premiers principes de la thermodynamique, si l'on admet que la condition de stabilité $T/C_V > 0$, qui découle de ces lois, reste valable à $T = 0$ K. Cela ne signifie pourtant pas que le troisième principe découle des premier et second principes, parce que la conclusion considérée n'est pas équivalente par son contenu au troisième principe.

de divers systèmes (réactions chimiques, vaporisation, ionisation thermique, etc.). Le troisième principe peut être utilisé indirectement pour la résolution de ce problème, bien que le gaz parfait classique ne lui obéisse pas.

L'idée sur laquelle est fondé le calcul de la constante entropique d'un gaz parfait à l'aide du troisième principe consiste à considérer la condition d'équilibre entre l'état gazeux et l'état solide d'une même substance (l'égalité des potentiels chimiques de la substance dans les deux phases), qui fait intervenir les expressions de l'entropie tant du gaz que du corps solide. L'entropie du corps solide est déterminée sur la base du troisième principe au moyen de la formule (4.6), et l'entropie du gaz parfait est calculée à l'aide de la formule (3.39). Ainsi, à partir de la condition d'équilibre entre les phases on détermine la constante entropique du gaz. La constante entropique S_0 est liée à la constante chimique i du gaz. Ces constantes peuvent être calculées par les méthodes de la physique statistique. Pour un gaz monoatomique, elles ont pour valeur :

$$S_0 = k\left(\frac{5}{2}+\frac{3}{2}\ln k+i\right), \quad i=\ln\left[g\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\right], \tag{4.9}$$

où k est la constante de Boltzmann ; h, la constante de Planck ; m, la masse des atomes de gaz ; g, le poids statistique de l'état normal de l'atome, dépendant de son moment orbital L et du spin s (pour les gaz inertes $L = s = 0$ et $g = 1$). Ainsi, l'entropie d'une mole de gaz parfait a pour valeur

$$S = C_V \ln T + R\ln\frac{V}{N} + R\ln\frac{g\,(2\pi mk)^{3/2}\,e^{5/2}}{h^3} = kN_A \ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}\,Ve^{5/2}}{Nh^3}, \tag{4.10}$$

où $C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}kN_A$, $g=1$.

PROBLÈMES

4.1. Démontrer l'équivalence des énoncés suivants du troisième principe : a) lorsque $T \to 0$ K, l'entropie S de tout système à l'état d'équilibre cesse de dépendre des paramètres thermodynamiques et prend pour tous les systèmes une même valeur constante ; b) le zéro absolu de température est impossible à atteindre.

4.2. Lorsqu'il est chauffé, l'étain gris se transforme en étain blanc à $T_0 = 292$ K (sous la pression atmosphérique normale) en absorbant une chaleur $\lambda = 2242$ J/mol. A $T < T_0$ l'étain blanc est moins stable mais coexiste avec l'étain gris, ce qui permet de mesurer les variations $C_1(T)$ de l'étain gris et $C_2(T)$ de l'étain blanc à des températures allant jusqu'à celle de transition. L'intégration numérique donne dans ce cas

$$\int_0^{T_0}\frac{C_1(T)}{T}\,dT = 44{,}12 \text{ J/(mole·K)}; \quad \int_0^{T_0}\frac{C_2(T)}{T}\,dT = 51{,}54 \text{ J/(mole·K)}.$$

Montrer que ces données expérimentales fournissent une juste confirmation du troisième principe.

4.3. Montrer que suivant le troisième principe de la thermodynamique la loi de Curie pour les paramagnétiques ($\chi = C/T$) n'est pas valable à des températures extrêmement basses.

4.4. La pression p et l'énergie interne U d'un gaz électronique parfait occupant un volume V sont liées par la relation $pV = {}^2/_3 U$. En utilisant cette relation, trouver la variation de « l'énergie zéro » du gaz électronique en fonction de la concentration des électrons.

4.5. En partant de l'équation fondamentale de la thermodynamique trouver l'expression traduisant la variation de la température en fonction de la pression dans une transformation adiabatique, et, en utilisant le troisième principe, montrer que pour que la température varie d'une valeur finie, la variation de la pression p doit croître indéfiniment lorsque $T \to 0$ K.

4.6. Soient deux récipients remplis par He II et reliés l'un à l'autre par un tube capillaire. Si l'on produit dans ces récipients une différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$, il en résultera une différence de pression (de niveau) $\Delta p = p_2 - p_1$. Expliquer ce phénomène et établir la relation entre ΔT et Δp en considérant He II comme une sorte de mélange de deux liquides: un liquide « superfluide », dépourvu de viscosité et d'entropie et ayant de ce fait d'après le troisième principe la température $T = 0$ K, et un liquide « normal » qui se comporte comme un liquide ordinaire.

4.7. La justification statistique du troisième principe est généralement liée à la non-dégénérescence de l'état fondamental: à 0 K le corps se trouve en un seul état déterminé. La probabilité thermodynamique W de cet état est égale à l'unité, et comme l'entropie $S = k \ln W$, elle s'annule ($S = 0$) à $T = 0$ K. Pourquoi une telle justification du troisième principe est-elle incorrecte et insuffisante?

CHAPITRE 5

MÉTHODES DE LA THERMODYNAMIQUE

L'étude thermodynamique des phénomènes physiques est basée sur les principes de la thermodynamique. L'application elle-même des principes de la thermodynamique à la résolution des problèmes physiques s'effectue par deux procédés. On distingue donc deux méthodes de la thermodynamique : la méthode des transformations fermées (ou la méthode des cycles) et la méthode des potentiels thermodynamiques (ou la méthode des fonctions caractéristiques).

●

§ 23. Méthode des transformations fermées

La *méthode des cycles* consiste à établir une loi déterminée régissant un phénomène ou un autre en considérant un cycle réversible convenablement choisi et en appliquant à ce cycle l'équation du premier principe de la thermodynamique

$$\oint \delta Q = W \tag{5.1}$$

et celle du second principe

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{5.2}$$

En utilisant les équations (5.1) et (5.2), on arrive à mettre en évidence la loi recherchée si le cycle choisi est tel qu'il permet de calculer toutes les grandeurs nécessaires intervenant dans ces équations pour tous les éléments du cycle.

Dans la plupart des cas on fait mentalement décrire un cycle de Carnot au système à étudier. Dans ces conditions, on utilise l'équation (5.2) sous forme du premier théorème de Carnot sur l'indépendance du rendement de ce cycle par rapport à la nature du fluide moteur. L'expression du rendement du cycle utilisé dans un problème concret, obtenue à l'aide de l'équation (5.1), est donc égalée à la relation $(T_1 - T_2)/T_1$, égalité qui permet de déduire la dépendance recherchée.

Par la *méthode des transformations fermées* déterminons la variation de la tension superficielle avec la température. A cet effet, réalisons un cycle de Carnot avec un film de liquide recouvrant un cadre en fil. Représentons ce cycle en coordonnées Σ-σ (Σ étant la surface du film et σ, la tension superficielle; fig. 17). Supposons qu'au début la surface du film est Σ_1 et la tension superficielle σ (point *1*). Faisons subir au film une extension isotherme jusqu'à l'état *2*. La tension superficielle reste inchangée, mais comme l'augmentation de la surface du film est liée à son refroidissement, pour que la transformation soit isotherme, on communique au film sur le trajet *1-2* une chaleur Q_1 à la température T. Puis, on lui fait subir une extension adiabatique jusqu'à l'état *3*: sa température diminuera de $\mathrm{d}T$ et la tension superficielle augmentera de $\mathrm{d}\sigma$. Laissons maintenant le film se comprimer d'abord isothermiquement jusqu'à l'état *4* (à cet effet il faudra lui enlever une quantité de chaleur Q_2) et ensuite adiabatiquement jusqu'à l'état *1*.

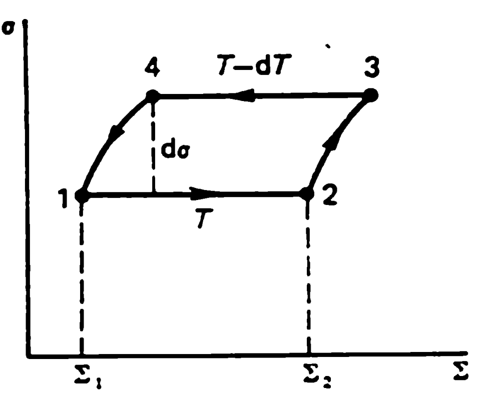


Fig. 17

Le travail W accompli par le film dans ce cycle est égal à $Q_1 - Q_2$. Dans le diagramme Σ-σ, ce travail se mesure par la surface du cycle et, le cycle étant parcouru en sens inverse des aiguilles d'une montre, il est négatif: $W = -(\Sigma_2 - \Sigma_1)\,\mathrm{d}\sigma$ (la variation de σ dans une transformation adiabatique élémentaire est égal à $\mathrm{d}\sigma$ pour une certaine Σ). Par définition, le rendement du cycle $\eta = \frac{W}{Q_1} = -\frac{(\Sigma_2-\Sigma_1)\,\mathrm{d}\sigma}{Q_1}$, et comme le film a décrit un cycle de Carnot, $\eta = \frac{T-(T-\mathrm{d}T)}{T} = \frac{\mathrm{d}T}{T}$. En égalant entre elles les deux dernières expressions du rendement, on obtient $-\frac{(\Sigma_2-\Sigma_1)\,d\sigma}{Q_1} = \frac{\mathrm{d}T}{T}$, d'où

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\frac{Q_1}{\Sigma_2-\Sigma_1}\frac{1}{T}\,.$$

Mais $Q_1/(\Sigma_2 - \Sigma_1) = r$ est la chaleur de formation isotherme d'une unité de surface du film, donc

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\frac{r}{T}\,, \qquad (5.3)$$

c'est-à-dire que lorsque la température s'élève, la tension superficielle diminue et la vitesse de cette diminution est inversement proportionnelle à la température thermodynamique.

En procédant d'une manière analogue, on peut trouver la variation de la pression d'une vapeur saturée avec la température, la variation de la force électromotrice en fonction de la température, etc. (v. problèmes 5.1, 5.2).

L'exemple que nous venons d'examiner montre comment dans la méthode des transformations fermées on utilise les lois fondamentales de la thermodynamique et comment on établit les dépendances recherchées.

La méthode des cycles est une des premières méthodes d'études thermodynamiques. Carnot, Clausius, Nernst appliquaient exclusivement cette méthode.

D'un côté, la méthode des transformations fermées peut être employée en principe pour la résolution de tout problème, mais d'un autre côté, elle présente le sérieux inconvénient d'exiger pour établir une dépendance quelconque de choisir chaque fois *ad hoc* un cycle convenable : le succès de la résolution du problème dépend du choix du cycle nécessaire, alors que ce choix lui-même n'est déterminé par rien. Comme il a déjà été dit, le cycle le plus couramment utilisé est celui de Carnot.

Actuellement c'est la méthode des potentiels thermodynamiques qu'on utilise dans presque tous les cas des études thermodynamiques.

§ 24. Méthode des potentiels thermodynamiques

La *méthode des potentiels thermodynamiques* ou la *méthode des fonctions caractéristiques* a été développée par Gibbs. Elle est fondée sur l'équation fondamentale de la thermodynamique

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \Sigma A_i\,\mathrm{d}a_i \tag{5.4}$$

qui permet, comme nous le verrons, d'introduire pour un système se trouvant dans différentes conditions certaines fonctions d'état appelées potentiels thermodynamiques. La variation de ces fonctions dans le cas de changement d'état du système est une différentielle totale. La méthode des potentiels consiste à utiliser les propriétés de la différentielle totale des fonctions thermodynamiques introduites pour obtenir les équations nécessaires à l'analyse d'un phénomène ou d'un autre.

Commençons par examiner des systèmes simples. Dans ce cas l'équation fondamentale de la thermodynamique pour les transformations équilibrées est de la forme $T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + A\,\mathrm{d}a$ ou encore, si $A = p$ et $a = V$,

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V. \tag{5.5}$$

Cette équation lie entre elles cinq fonctions d'état : T, S, U, p et V. Quant à l'état lui-même d'un système simple, il est défini par deux paramètres. Aussi, en choisissant parmi les cinq grandeurs

indiquées deux grandeurs comme variables indépendantes, obtient-on l'équation fondamentale qui contient encore trois fonctions inconnues. Pour déterminer ces dernières, l'équation (5.5) doit être complétée de deux équations qui peuvent être constituées par les équations d'état et d'énergie

$$p = p\,(V,\ T), \tag{5.6}$$

$$U = U\,(V,\ T), \tag{5.7}$$

si les paramètres indépendants choisis sont V et T.

Bien que le second principe établisse la relation entre les fonctions p et U sous la forme

$$T\,(\partial p/\partial T)_V = (\partial U/\partial V)_T + p, \tag{5.8}$$

ceci ne dispense pourtant pas de l'obligation d'adjoindre à l'équation (5.5) deux autres équations, nécessaires pour déterminer trois fonctions inconnues, parce qu'étant différentielle la relation (5.8) ne permet de déterminer à partir d'une des fonctions la fonction cherchée dans sa dépendance d'un argument qu'à une fonction arbitraire de l'autre argument près. C'est pourquoi, pour pouvoir déterminer les trois fonctions inconnues intervenant dans l'expression (5.5), il faut lui adjoindre, en vertu de la formule (5.8), l'équation d'état (5.6) et l'équation d'énergie non sous la forme (5.7) mais seulement comme une fonction de la température T [la formule (5.8) rend superflue la connaissance de la variation de U en fonction de V]. Ainsi, malgré la formule (5.8), l'expression (5.5) doit quand même être complétée par deux équations $p = p\,(V,\ T)$ et $U = U\,(T)$ et non par une seule.

Néanmoins, pour certaines autres variables indépendantes, l'équation fondamentale (5.5) de la thermodynamique permet de trouver toutes les trois fonctions inconnues si on lui adjoint une seule équation au lieu de deux. En effet :

1. Si S et V (entrant dans l'équation (5.5) sous le signe de la différentielle) sont des variables indépendantes, pour déterminer les trois autres variables à l'aide de l'équation (5.5) il suffit de connaître encore une seule équation pour l'énergie U en tant que fonction de ces variables :

$$U = U\,(S,\ V). \tag{5.9}$$

En effet, connaissant l'expression (5.9), on peut à l'aide de l'équation (5.5), que nous écrirons sous la forme

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V, \tag{5.10}$$

déterminer par une simple dérivation les deux autres variables thermiques :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{5.11}$$

Si l'on prend les dérivées secondes de $U(S, V)$, on obtient $(\partial^2U/\partial S^2)_V = (\partial T/\partial S)_V = T/C_V$, d'où on tire

$$C_V = \frac{T}{(\partial^2U/\partial S^2)} = \frac{(\partial U/\partial S)_V}{(\partial^2U/\partial S^2)_V},$$

$$\left(\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V} K_S, \quad K_S = V\left(\frac{\partial^2U}{\partial V^2}\right)_S.$$

Etant donné que dU est une différentielle totale, on peut, même sans connaître la forme explicite de la fonction $U(V, S)$, égaler les dérivées mixtes $\frac{\partial^2U}{\partial S\partial V} = \frac{\partial^2U}{\partial V\partial S}$ et obtenir ainsi l'équation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{5.12}$$

qui lie deux propriétés du système: la variation de la température lorsque le système subit une détente adiabatique et la variation de la pression lorsqu'il reçoit de la chaleur dans une transformation isochore. C'est l'établissement de telles relations qui constitue précisément le contenu de la méthode des potentiels thermodynamiques.

L'équation (5.12) peut se mettre sous la forme

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(V, S)}, \tag{5.13}$$

et si

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} \neq 0, \tag{5.14}$$

on obtient l'égalité à l'unité du jacobien de transformation lors du passage des variables p, V aux variables T, S:

$$\frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} = 1. \tag{5.15}$$

Si la dérivée $(\partial T/\partial V)_S$ s'annule pour un état quelconque, le jacobien de transformation (5.15) est indéterminé en cet état, mais il peut être déterminé par la valeur limite égale elle aussi à l'unité.

Ainsi, l'énergie interne U en variables S et V est une *fonction caractéristique* parce que les autres variables (T et p) se déterminent par dérivation de U par rapport à S et V. Autrement dit, les dérivées de $U(S, V)$ par rapport aux variables caractéristiques expriment toutes les propriétés thermodynamiques du système: les dérivées premières traduisent les propriétés thermiques et les dérivées secondes, les propriétés calorifiques.

L'énergie interne U en variables S et V est encore appelée *potentiel thermodynamique*, puisque la valeur de la pression

$$p = -(\partial U/\partial V)_S$$

s'exprime par cette énergie de même qu'en mécanique la force s'exprime par l'énergie potentielle V ($F_x = -\partial V/\partial x$, $F_y = -\partial V/\partial y$, $F_z = -\partial V/\partial z$).

Il y a lieu de noter qu'au point de vue pratique la fonction $U = U(S, V)$ utilisée comme potentiel thermodynamique n'est pas commode parce que, à la différence des grandeurs V, p, T, l'une de ses variables indépendantes — l'entropie S — ne peut pas être directement mesurée.

2. Si les variables indépendantes ne sont pas S et V mais d'autres grandeurs quelconques du système simple, l'énergie U en tant que fonction de ces autres variables n'est plus une fonction caractéristique ou un potentiel. Il se trouve pourtant que pour certaines autres variables indépendantes il est possible de choisir au lieu de deux équations $p = p(V, T)$ et $U = U(V, T)$ une seule fonction de ces variables qui sera une fonction caractéristique de même que U en variables S et V.

En effet, si T et V sont les variables indépendantes d'un système simple on peut, en transformant l'équation (5.5) *) de façon qu'elle comprenne les différentielles dT et dV [en soustrayant la différentielle $d(TS)$ des deux membres de l'équation (5.5)] obtenir

$$-S\,dT = d(U - TS) + p\,dV.$$

En notant $U - TS = F$, on trouve

$$dF = -S\,dT - p\,dV, \tag{5.16}$$

d'où

$$S = -(\partial F/\partial T)_V, \quad p = -(\partial F/\partial V)_T. \tag{5.17}$$

La deuxième des équations (5.17) est l'équation d'état ; connaissant $F = F(V, T)$, on peut obtenir à partir de la formule (5.17) l'équation $p = p(V, T)$.

Les dérivées secondes de la fonction F permettent de déterminer les grandeurs calorifiques, à savoir la capacité calorifique C_V et le coefficient de compressibilité β (ou le module d'élasticité isotherme $K_T = 1/\beta$) :

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \quad \beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V_0\,(\partial^2 F/\partial V^2)_T},$$

ainsi que d'obtenir l'équation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{5.18}$$

qui établit la relation entre deux propriétés du système : la variation d'entropie lors de la détente isotherme et la variation de pression lors du chauffage isochore. Cette équation peut être établie même dans le cas où la forme explicite de la fonction $F(V, T)$ est inconnue.

*) Une telle transformation de la forme différentielle est connue sous le nom de *transformation de Legendre*.

Ainsi, la fonction F des variables V et T est une *fonction caractéristique* ou un *potentiel thermodynamique*. Cette fonction $F = U - TS$ est appelée *fonction* ou *énergie de Helmholtz* (*énergie libre*). Comme il ressort de (5.13), dans les transformations isothermes le système effectue un travail au prix d'une réduction de la fonction F et non aux dépens de l'énergie interne U (comme dans les transformations adiabatiques). En effet, à $T = C^{te}$, la formule (5.13) donne

$$p\,dV = -dF.$$

Ainsi, dans les transformations isothermes l'énergie libre $F = U - TS$ joue le même rôle que l'énergie interne dans les transformations adiabatiques. La grandeur TS est appelée *énergie liée*. (Remarquons que si en mécanique l'énergie d'un système est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, en thermodynamique l'énergie interne est subdivisée en énergie libre et énergie liée.)

3. Si l'on choisit T et p comme variables indépendantes, c'est la fonction $\Phi(T, p) = U - TS + pV$ qui sera *caractéristique*. En effet, passons dans l'équation (5.13), à l'aide de la transformation de Legendre, aux variables T et p en ajoutant aux deux membres la différentielle $d(pV)$, il vient $d(F + pV) = -S\,dT + V\,dp$ ou

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp, \tag{5.19}$$

où $\Phi = F + pV = U - TS + pV$.

De l'équation (5.19) on tire

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T. \tag{5.20}$$

La seconde des équations (5.20) permet de trouver l'équation d'état. Ainsi, la fonction $\Phi(T, p) = U - TS + pV$ est une fonction caractéristique des variables T et p. Elle est appelée *énergie de Gibbs* (*potentiel thermodynamique de Gibbs*).

Les dérivées secondes de la fonction $\Phi(T, p)$ donnent la capacité calorifique

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p,$$

le coefficient de compressibilité

$$\beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T$$

et l'équation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{5.21}$$

qui lie deux propriétés correspondantes du système et qu'on peut établir même sans connaître la forme explicite de la fonction $\Phi(T, p)$.

De même que la diminution de l'énergie de Helmholtz dans les transformations isothermes représente le travail du système, la diminution de l'énergie de Gibbs dans ces transformations isothermes est égale au travail accompli dans les transformations adiabatiques par un *système élargi* composé, par exemple dans le cas d'un gaz contenu dans un cylindre fermé, par le gaz et le piston avec poids (fig. 18). L'énergie d'un tel système vaut la somme de l'énergie interne U du gaz et de l'énergie potentielle $psh = pV$ du piston avec poids: $E = U + pV$, d'où

$$dE = dU + p\,dV + V\,dp = T\,dS + V\,dp.$$

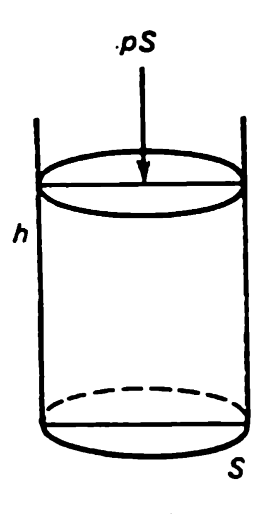


Fig. 18

Dans les transformations adiabatiques, la diminution de l'énergie du système est égale à son travail, si bien que $-(dE)_S = -V\,dp$ et donc le travail accompli par le système élargi a pour valeur *)

$$\delta W_{él} = -V\,dp. \qquad (5.22)$$

De la formule (5.19) il ressort que dans les transformations isothermes $-(d\Phi)_T = -V\,dp$. En tenant compte de la relation (5.22), on obtient

$$-(d\Phi)_T = \delta W_{él}. \qquad (5.23)$$

Si, en plus des forces mécaniques, le système subit d'autres forces, non mécaniques (électriques, magnétiques, etc.), on peut mettre en évidence un autre sens physique de la variation de l'énergie de Gibbs Φ. En effet, supposons que le système est soumis, en plus de la force de pression, encore à des forces non mécaniques, alors

$$T\,dS = dU + p\,dV + \delta W_{nm}.$$

En utilisant la transformation de Legendre [en ajoutant la différentielle d $(-TS + pV)$ aux deux membres de l'expression (5.23)], passons des différentielles dS et dV aux différentielles des variables indépendantes T et p. Il vient

$$-S\,dT + V\,dp = d\,(U - TS + pV) + \delta W_{nm}$$

et

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp - \delta W_{nm}.$$

Ces expressions montrent que dans les systèmes complexes subissant les transformations isothermes-isobares la diminution du potentiel thermodynamique est égale au travail accompli par le système contre

*) L'expression (5.22) montre que la pression p, paramètre interne du système à étudier (gaz), est un paramètre externe pour le système élargi.

les forces non mécaniques qui lui sont appliquées :

$$-(\mathrm{d}\Phi)_{p,\,T} = \delta W_{\mathrm{nm}}. \tag{5.24}$$

L'énergie de Gibbs Φ revêt une importance considérable pour la thermodynamique du fait qu'à l'état d'équilibre d'un système complexe les variables caractéristiques p et T ont mêmes valeurs dans toutes les parties du système et sont donc les plus commodes.

4. Si les variables indépendantes d'un système simple sont S et p, la fonction caractéristique sera

$$H(S,\ p) = U + pV. \tag{5.25}$$

En effet, si l'on passe dans l'équation (5.5) des différentielles $\mathrm{d}S$ et $\mathrm{d}V$ aux différentielles des variables S et p par adjonction de la différentielle $\mathrm{d}(pV)$ aux deux membres de l'équation (5.5), on obtient

$$T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p = \mathrm{d}(U + pV)$$

ou

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p. \tag{5.26}$$

La fonction (5.25) est appelée *enthalpie* et constitue un potentiel thermodynamique pour des variables indépendantes S et p puisque les dérivées de $H(S,\ p)$ par rapport à S et p donnent

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}, \tag{5.27}$$

ou

$$C_p = \frac{T}{(\partial^2 H/\partial S^2)_p} = \frac{(\partial H/\partial S)_p}{(\partial^2 H/\partial S^2)_p},$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{V(\partial p/\partial V)_S} = -\frac{V}{K_S},$$

ou

$$K_S = -\frac{V}{(\partial^2 H/\partial p^2)_S}.$$

Même lorsque la forme explicite de la fonction $H(S,\ p)$ est inconnue, la formule (5.26) permet de trouver l'équation

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{5.28}$$

qui établit la relation entre deux propriétés du système. L'équation (5.27) est celle d'une adiabatique, de sorte que si l'enthalpie est connue comme potentiel, l'équation (5.27) permet de trouver l'équa-

tion de l'adiabatique du système par une simple différentiation de H par rapport à p.

Le sens physique de l'enthalpie réside avant tout dans le fait que dans les transformations isobares la variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur absorbée : $(\mathrm{d}H)_p = (T\,\mathrm{d}S)_p = (\delta Q)_p = C_p\,\mathrm{d}T$ et

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p .$$

C'est pour cette raison que la fonction H est souvent appelée *fonction thermique* ou *contenu calorifique*. En outre, puisque l'enthalpie (5.25) est égale à l'énergie E du système élargi et dans les transformations adiabatiques la diminution de l'énergie est égale au travail, il est évident que dans ces transformations la diminution de l'enthalpie représente le travail effectué par le système élargi :

$$-(\mathrm{d}H)_S = \delta W_{\text{él}}.$$

Enfin, si le système est soumis, en plus de la force mécanique, encore à d'autres forces, non mécaniques, on a

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + \delta W_{\text{nm}},$$

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}\,(U + pV) - V\,\mathrm{d}p + \delta W_{\text{nm}},$$

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p - \delta W_{\text{nm}},$$

ce qui montre que dans les transformations adiabatiques-isobares la diminution de l'enthalpie d'un système complexe (5.25) est égale au travail effectué par ce système contre les forces non mécaniques :

$$-(\delta H)_{S,\,p} = \delta W_{\text{nm}}.$$

En plus des quatre potentiels thermodynamiques U, F, Φ, H qui viennent d'être examinés, on peut indiquer d'autres potentiels. L'équation (5.5) montre par exemple que l'entropie S est elle aussi un potentiel thermodynamique lorsque les variables indépendantes sont représentées par U et V :

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V,$$

si bien que

$$T = \frac{1}{(\partial S/\partial U)_V} \quad \text{et} \quad p = \frac{(\partial S/\partial V)_U}{(\partial S/\partial U)_V}.$$

Le volume est un potentiel thermodynamique si les variables indépendantes sont S et U :

$$\mathrm{d}V = \frac{T}{p}\,\mathrm{d}S - \frac{1}{p}\,\mathrm{d}U,$$

d'où $p = -\dfrac{1}{(\partial V/\partial U)_S}$ et $T = -\dfrac{(\partial V/\partial S)_U}{(\partial V/\partial U)_S}$, etc.

Les fonctions caractéristiques les plus employées sont les *potentiels thermodynamiques* U, F, Φ et H, et parmi ces derniers on utilise le plus souvent l'*énergie de Helmholtz* F et l'*énergie de Gibbs* Φ, parce que les variables indépendantes V, T et p, T pour lesquelles elles constituent des potentiels respectifs sont faciles à mesurer expérimentalement.

Tous ces potentiels thermodynamiques sont, premièrement, des fonctions d'état univoques et additives et, deuxièmement, leur diminution représente dans des conditions déterminées le travail du système contre les forces qui lui sont appliquées. En outre, ils permettent d'établir à l'aide de l'inégalité fondamentale de la thermodynamique pour les transformations non statiques (3.59) les conditions générales d'équilibre thermodynamique et de stabilité dans des conditions déterminées (v. chap. 6).

Les divers potentiels thermodynamiques sont liés en ce sens que si certains d'eux sont connus, on peut déterminer les autres. Ainsi, l'énergie interne U est liée à l'énergie de Helmholtz F par une même équation différentielle que celle qui relie l'enthalpie H à l'énergie de Gibbs Φ. En effet, à partir de l'égalité $F = U - TS$ et de l'expression (5.17) on obtient l'*équation de Gibbs-Helmholtz*:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{5.29}$$

pour l'énergie de Helmholtz, et à partir de l'égalité $\Phi = H - TS$ et de l'expression (5.20), l'équation

$$H = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p \tag{5.30}$$

pour l'énergie de Gibbs.

Dans le cas général d'un système simple dont l'état est défini par la température et un paramètre externe a, l'équation de Gibbs-Helmholtz pour l'énergie de Helmholtz est de la forme

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_a. \tag{5.31}$$

En intégrant l'équation (5.29) ou (5.30), on peut trouver F ou Φ respectivement d'après U ou H. Pour effectuer cette intégration, remarquons qu'à 0 K le dernier terme dans l'équation (5.29) disparaît si la valeur de la dérivée $(\partial F/\partial T)_V$ reste finie ou croît plus lentement que $1/T$ quand $T \to 0$ K. En admettant une de ces deux suppositions pour $(\partial F/\partial T)_V$, on obtient de l'équation (5.29) à $T = 0$ K que $F_0 = U_0$. Soustrayons cette équation de l'équation (5.29) pour trouver

$$F - F_0 = U - U_0 + T\left(\frac{\partial (F - F_0)}{\partial T}\right)_V$$

ou

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F-F_0}{T}\right) = -(U-U_0). \tag{5.32}$$

L'équation (5.32) est une équation différentielle linéaire non homogène. L'équation homogène correspondante est de la forme

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F-F_0}{T}\right) = 0. \tag{5.33}$$

La solution générale de l'équation (5.32) est la somme d'une solution particulière de cette équation et de la solution générale de l'équation homogène (5.33) qui est évidemment $F - F_0 = IT$. La solution particulière de l'équation (5.32) peut s'écrire sous la forme $\frac{F-F_0}{T} = -\int_0^T \frac{U-U_0}{T} \mathrm{d}T$. Ainsi, la solution générale des équations de Gibbs-Helmholtz (5.29) et (5.30) revêt la forme suivante:

$$F = U_0 - T\int_0^T \frac{U-U_0}{T^2}\,\mathrm{d}T + IT, \tag{5.34}$$

$$\Phi = \Phi_0 - T\int_0^T \frac{H-H_0}{T^2}\,\mathrm{d}T + IT, \tag{5.35}$$

où I est une constante thermodynamiquement indéterminée dont la valeur dépend du volume dans (5.34) et de la pression dans (5.35). Cette constante est impossible à déterminer à l'aide des premier et second principes de la thermodynamique (ce qui explique son nom d'indéterminée). La connaissance de I est nécessaire pour le calcul de l'affinité chimique (v. § 48). La résolution de ce problème a conduit Nernst à la découverte du troisième principe de la thermodynamique qui donne directement $I = 0$. En effet, en différentiant l'expression (5.34) ou (5.35) par rapport à la température et en posant suivant le troisième principe $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S = 0$ à $T = 0$ K, on obtient $I = 0$.

Ainsi, des expressions (5.34), (5.35) on tire

$$F = U_0 - T\int_0^T \frac{U-U_0}{T^2}\,\mathrm{d}T, \quad \Phi = H_0 - T\int_0^T \frac{H-H_0}{T^2}\,\mathrm{d}T. \tag{5.36}$$

Les potentiels thermodynamiques U, F, Φ, H peuvent être représentés graphiquement dans l'espace des variables indépendantes correspondantes sous forme de surfaces que l'on construit généralement d'après les résultats expérimentaux. Ces surfaces et donc les

propriétés de la substance elle-même sont ensuite étudiées à l'aide de la géométrie différentielle. C'est pourquoi les méthodes géométriques ont une grande importance en thermodynamique. Un des ouvrages importants de Gibbs consacré à la thermodynamique a pour titre *Méthode de la représentation géométrique des propriétés thermodynamiques à l'aide de surfaces.*

Comme il ressort des équations (5.10) à (5.28), si l'on connaît au moins un des potentiels thermodynamiques, on peut déterminer les propriétés tant thermiques que calorifiques du système, c'est-à-dire obtenir une information complète sur ses propriétés thermodynamiques. Chacun des potentiels thermodynamiques contient donc en totalité toutes les caractéristiques du système.

La mise en évidence de l'existence de telles fonctions d'état est un grand succès pour la thermodynamique. Pourtant, si l'on reste dans le cadre de la thermodynamique, on n'arrive pas à profiter pleinement de ce succès. Le fait est que les principes de la thermodynamique ne permettent pas de trouver par eux-mêmes les expressions des potentiels thermodynamiques sous forme de fonctions explicites des variables caractéristiques correspondantes. En thermodynamique, la méthode des potentiels consiste à utiliser les équations (5.12), (5.17), (5.20) et (5.28) qui lient certaines des propriétés du système à ses autres propriétés. Comme nous l'avons vu, ces équations s'obtiennent à partir de l'équation fondamentale (5.5) de la thermodynamique et de ce fait sont souvent appelées elles-mêmes *équations fondamentales* ou *relations de Maxwell.*

Il n'existe que deux systèmes pour lesquels on peut calculer les potentiels thermodynamiques à l'aide des principes de la thermodynamique puisque leurs équations d'état et d'énergie sont connues. Ce sont le gaz parfait et le corps noir. Pour tous les autres systèmes on trouve les potentiels thermodynamiques soit expérimentalement, soit par les méthodes de la physique statistique et ensuite, à l'aide des relations thermodynamiques obtenues, on détermine les équations d'état et d'énergie et d'autres propriétés thermodynamiques.

Cela montre la liaison organique qui existe entre la thermodynamique et la physique statistique. L'une et l'autre ont le même objet d'étude, mais l'étude elle-même est effectuée à partir de positions de départ différentes. Pour une étude complète, sous tous leurs aspects, des propriétés des systèmes physiques il est nécessaire d'avoir recours à la fois à la thermodynamique et à la physique statistique.

Pour les gaz, les fonctions thermodynamiques sont calculées le plus souvent par les méthodes de la physique statistique, tandis que pour les corps liquides et solides, elles sont généralement déterminées par voie expérimentale à l'aide des définitions calorifiques des capacités calorifiques.

Proposons-nous de trouver l'expression de l'énergie interne U en tant que potentiel thermodynamique pour un gaz parfait (mono-

atomique). On sait que l'énergie interne d'un tel gaz a pour valeur

$$U = C_V T + U_0.$$

Mais cette expression de U n'est pas un potentiel thermodynamique. Elle ne permet de déterminer ni l'équation d'état du gaz parfait, ni ses autres propriétés thermiques. L'énergie interne sera un potentiel thermodynamique (fonction caractéristique), si elle est exprimée en fonction des variables S et V. Dans le cas du gaz parfait cela est facile à faire puisqu'il est connu que $S = C_V \cdot \ln T + R \ln V + S_0$, d'où

$$T = \exp\left(\frac{S - S_0 - R \ln V}{C_V}\right) = \frac{1}{V^{\gamma-1}} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right),$$

$$U(S, V) = \frac{C_V}{V^{\gamma-1}} \exp\left(\frac{S - S_0}{C_V}\right) + U_0.$$

En utilisant cette expression donnant l'énergie interne comme un potentiel thermodynamique, on peut, à l'aide des formules (5.10) et (5.11), trouver l'équation d'état du gaz parfait $pV = RT$ et l'équation de son adiabatique $pV^\gamma = \mathrm{C^{te}}$. (Pour les expressions des autres potentiels thermodynamiques du gaz parfait, voir la solution du problème 5.3.)

Comme premier problème à résoudre par la méthode des potentiels thermodynamiques, tentons d'obtenir l'équation, déjà trouvée par la méthode des cycles, traduisant la variation de la tension superficielle en fonction de la température, pour nous assurer sur cet exemple général de l'avantage que présente la méthode des potentiels thermodynamiques. Le résultat sera bien entendu le même parce qu'une fonction ou une autre ne dépend pas de la méthode d'étude mais se détermine par la nature du phénomène.

Partons de l'expression donnant la différentielle de l'énergie libre superficielle du film. Soit Σ l'aire de la surface du film (son paramètre externe a). Comme le travail élémentaire nécessaire pour augmenter de $d\Sigma$ la surface du film est égal à $\delta W = -\sigma d\Sigma$ où σ est la tension superficielle, la force généralisée conjuguée du paramètre Σ sera $A = -\sigma$ et la différentielle de l'énergie de Helmholtz du film est égale à $dF = -S\, dT + \sigma d\Sigma$, d'où il vient

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_T = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\partial \Sigma}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_\Sigma = -\frac{r}{T}.$$

ce qui coïncide avec l'expression (5.3) trouvée par la méthode des cycles. L'obtention de cette expression par la méthode des potentiels thermodynamiques se ramène seulement à la recherche de la différentielle de l'énergie de Helmholtz et à l'utilisation des propriétés de la différentielle totale.

§ 25. Potentiels thermodynamiques des systèmes complexes et des systèmes à nombre variable de particules

Dans ce qui précède nous avons déterminé les fonctions qui pour telles ou telles variables indépendantes d'un système simple, sont les potentiels thermodynamiques de ce système. Déterminons maintenant les potentiels thermodynamiques d'un système complexe soumis à l'action de plusieurs forces extérieures et d'un système dont le nombre de particules est variable.

Au début, partons de l'équation fondamentale (3.24) de la thermodynamique pour un système complexe

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i.$$

De cette équation il résulte immédiatement que si l'état du système complexe est défini par des coordonnées généralisées (par les paramètres externes a_i et l'entropie S), son potentiel thermodynamique est l'*énergie interne* $U(S, a_i)$ dont la différentielle $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$.

Si l'état du système est défini par les paramètres externes a_i et la température T, son potentiel thermodynamique est l'*énergie de Helmholtz* $F = U - TS$ dont la différentielle $\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i$.

Si l'état du système est défini par la température T et les forces généralisées A_i conjuguées du paramètre externe a_i, le potentiel thermodynamique du système est l'*énergie* (généralisée) *de Gibbs*

$$\Phi = U - TS + \sum_i A_i a_i \tag{5.37}$$

dont la différentielle est

$$\mathrm{d}\Phi = -S\,\mathrm{d}T + \sum_i a_i\,\mathrm{d}A_i.$$

Si les paramètres indépendants du système sont l'entropie S et les forces généralisées A_i, le potentiel thermodynamique est constitué par l'*enthalpie* (généralisée)

$$H = U + \sum_i A_i a_i \tag{5.38}$$

dont la différentielle est

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + \sum_i a_i\,\mathrm{d}A_i.$$

Ainsi, dans le cas d'un système complexe les expressions de l'énergie de Gibbs (5.37) et de l'enthalpie (5.38) comportent des termes

additifs supplémentaires de la forme $A_i a_i$ par rapport aux expressions correspondantes de ces potentiels pour un système simple. Quant à l'expression de l'énergie de Helmholtz $F = U - TS$, elle est la même que celle pour le système simple. Toutefois, si l'état d'un système complexe est défini par les paramètres T, p et les paramètres externes a_i (sauf le volume), le potentiel thermodynamique sera, comme dans le cas d'un système simple, l'énergie de Gibbs $\Phi = U - TS + pV$ dont la différentielle $d\Phi = -S\,dT + V\,dp - \sum_i A_i\,da_i$.

D'une manière analogue, si p, S et les paramètres externes (excepté le volume) sont des variables indépendantes d'un système complexe, le potentiel thermodynamique est constitué par l'enthalpie $H = U + pV$ dont la différentielle $dH = T\,dS + V\,dp - \sum_i A_i\,da_i$.

Jusqu'ici nous avons considéré les systèmes qui n'échangent que de l'énergie lors de l'interaction avec d'autres corps (systèmes fermés ou systèmes à nombre constant de particules). Mais la thermodynamique étudie aussi largement des systèmes dont le nombre de particules varie dans les transformations équilibrées (systèmes à nombre variable de particules).

La variation du nombre de particules dans le système peut être provoquée par différentes causes. Par exemple, dans le cas d'un système à l'état d'équilibre, composé d'un liquide et de la vapeur saturée de ce liquide, la variation du volume de tout le système a pour effet de provoquer le passage des particules du liquide dans le gaz (ou inversement du gaz dans le liquide). Dans ce cas le nombre total de particules contenues dans les deux phases reste inchangé mais varie dans chacune des phases. La variation du nombre de particules se produit également dans les systèmes dont la variation de la température ou d'autres paramètres donne lieu à des réactions chimiques. Un troisième exemple de système à nombre variable de particules est fourni par le rayonnement. Un rayonnement en équilibre thermique (rayonnement du corps noir) représente un flux de particules quantiquement indiscernables, appelées photons, qui diffèrent des particules classiques par le fait qu'elles possèdent à la fois des propriétés corpusculaires et les propriétés ondulatoires. Le nombre de ces particules sera différent lorsque la température varie par suite de l'absorption et de l'émission de la lumière par les parois.

En étudiant les systèmes constitués par des particules élémentaires, la physique moderne découvre dans la nature des processus, de plus en plus nombreux, au cours desquels non seulement le nombre de particules d'une espèce déterminée, mais aussi le nombre total de particules constitutives du système ne se sont pas conservés par suite des transformations réciproques. L'état d'un système à nombre

variable de particules est défini par les paramètres $a_1, \ldots, a_n$, T et le nombre de particules d'une espèce donnée $N_1, \ldots, N_r, \ldots$ ou les concentrations correspondantes $c_i = N_i/\Sigma N_k$.

L'énergie interne d'un système à nombre variable de particules varie non seulement par suite de l'apport de chaleur et de l'accomplissement du travail par le système, mais également par suite de la variation du nombre de particules dans le système, ce qui permet d'écrire suivant le premier principe $dU = \delta Q - \delta W + \sum_k \mu_k \, dN_k$, où $dN_k = d_e N_k + d_i N_k$ est la variation du nombre de particules de l'espèce k due, dans le cas général, à l'échange avec le milieu extérieur $d_e N_k$ et aux réactions chimiques $d_i N_k$ (selon la loi de conservation de la masse $\sum_k m_k d_i N_k = 0$, m_k étant la masse des particules de l'espèce k).

Pour les transformations équilibrées $\delta Q = T\,dS$ et $\delta W = \sum_i A_i \, da_i$, si bien que l'équation fondamentale de la thermodynamique pour les systèmes à nombre variable de particules prend la forme

$$T\,dS = dU + \sum_i A_i \, da_i - \sum_k \mu_k \, dN_k, \tag{5.39}$$

et pour les transformations déséquilibrées [voir (3.59)]

$$T\,dS > dU + \sum_i A_i \, da_i - \sum_k \mu_k \, dN_k. \tag{5.40}$$

La grandeur

$$\mu_k = (\partial U/\partial N_k)_{S,\, a_i}$$

est appelée *potentiel chimique* des particules de l'espèce k.

L'équation fondamentale (5.39) permet d'obtenir facilement les différentielles de tous les potentiels thermodynamiques des systèmes à nombre variable de particules. Considérons pour des raisons de simplicité, des systèmes qui ne sont soumis qu'à une pression uniforme p. Les expressions obtenues dans ce cas sont les suivantes:

pour la différentielle de l'énergie interne

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum \mu_i \, dN_i, \tag{5.41}$$

pour la différentielle de l'énergie de Helmholtz $F = U - TS$

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT = -S\,dT - p\,dV + \sum_i \mu_i \, dN_i, \tag{5.42}$$

pour la différentielle de l'énergie de Gibbs $\Phi = U - TS + pV$

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i \, dN_i, \tag{5.43}$$

pour la différentielle de l'enthalpie $H = U + pV$

$$dH = T\,dS + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i. \qquad (5.44)$$

Le potentiel chimique résultant de ces expressions a pour valeur

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,\,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,\,T} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{p,\,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{p,\,S}. \qquad (5.45)$$

Ainsi, μ peut s'obtenir par dérivation de n'importe lequel des potentiels thermodynamiques par rapport au nombre de particules. Cependant il sera exprimé chaque fois par l'intermédiaire des variables indépendantes différentes.

Comme il a déjà été dit, tous les potentiels thermodynamiques sont des fonctions additives, c'est-à-dire que leur valeur pour un ensemble de plusieurs corps est égale à la somme de leurs valeurs pour chacun des corps constitutifs. Dans le cas d'un système constitué par des particules identiques cela signifie que, si la masse de la substance ou le nombre N de particules varie dans un certain rapport, la valeur des potentiels thermodynamiques varie dans le même rapport. En d'autres termes, on peut dire qu'une grandeur thermodynamique additive doit être une fonction homogène du premier ordre par rapport aux variables additives. Par conséquent,

$$\begin{aligned} U &= Nf_1\,(V/N,\ S/N), \\ F &= Nf_2\,(V/N,\ T), \\ \Phi &= Nf_3\,(p,\ T), \\ H &= Nf_4\,(p,\ S/N). \end{aligned} \qquad (5.46)$$

Du système (5.46) on tire

$$\mu = (\partial\Phi/\partial N)_{p,\,T} = f_3\,(T,\ p), \qquad (5.47)$$

c'est-à-dire que le potentiel chimique est égal à l'énergie de Gibbs par une particule et donc

$$\Phi = \mu N = \nu\bar{\Phi} \qquad (5.48)$$

où ν est le nombre de moles, $\bar{\Phi}$, le potentiel thermodynamique d'une mole de substance.

La formule (5.47) montre que le potentiel chimique est une fonction de p, T et ne dépend pas du nombre N de particules.

L'additivité des potentiels thermodynamiques ne se réalise que si l'interaction entre les parties constitutives du corps est négligeable. Aussi, pour un mélange de plusieurs substances (par exemple, liquides) les potentiels thermodynamiques ne sont-ils pas égaux aux sommes des potentiels thermodynamiques des composants du mélange. Une exception n'est faite que pour le mélange de gaz parfaits parce que l'interaction entre leurs molécules peut être négligée.

Néanmoins les relations (5.48) se généralisent au cas de tout mélange de substances, c'est-à-dire que dans tous les cas l'énergie de Gibbs d'un mélange s'exprime par

$$\Phi = \sum_i N_i \mu_i = \sum_i \nu_i \overline{\Phi}_i. \tag{5.49}$$

En effet, comme les nombres N_1, N_2, . . . de particules dont dépend l'énergie de Gibbs sont des variables extensives, on a

$$\Phi(p,\ T;\ \alpha N_1,\ \alpha N_2,\ \ldots) = \alpha\Phi(p,\ T;\ N_1,\ N_2,\ \ldots).$$

En dérivant cette égalité par rapport à α et en posant $\alpha = 1$, on obtient

$$\Phi = \sum_{\substack{i \\ i \neq j}} N_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{p,\ T,\ N_j}.$$

Mais suivant les relations (5.45), $\partial\Phi/\partial N_i = \mu_i$, d'où les égalités (5.49).

Pour le rayonnement en équilibre thermique $\mu = 0$ (v. § 43). Comme le montre la physique statistique, cela signifie que le nombre total de particules dans le système n'est pas fixe, mais dépend de la température.

Dans l'étude des systèmes à nombre variable de particules on utilise le plus souvent un potentiel thermodynamique tel que sa différentiation par rapport à des variables caractéristiques correspondantes permette de trouver les nombres N_i de particules de chaque espèce contenues dans le système.

Cherchons un tel potentiel et son expression différentielle. A cet effet, dans la formule (5.42), passons, à l'aide de la transformation de Legendre, aux différentielles des variables V, T, μ. On obtient

$$d\Omega = -S\,dT - p\,dV - \sum_i N_i\,d\mu_i, \tag{5.50}$$

où la fonction

$$\Omega(T,\ V,\ \mu_i) = U - TS - \sum_i \mu_i N_i = F - \Phi = -pV \tag{5.51}$$

est appelée *grand potentiel thermodynamique*. A partir de la formule (5.50) on trouve

$$N_i = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i},\quad S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T},\quad p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}.$$

Pour des transformations hors d'équilibre, l'inégalité fondamentale de la thermodynamique pour des systèmes à nombre variable de particules (5.40) avec des variables indépendantes V, T, μ_1, ..., μ_k donne

$$d\Omega < -S\,dT - p\,dV - \sum_i N_i\,d\mu_i. \tag{5.52}$$

L'énergie interne du système [v. (5.41)] n'est fonction que des variables indépendantes additives (extensives) et comme c'est une fonction homogène du premier ordre, le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes donne

$$U=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i}S+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i}V+\sum_i\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,S,N_k}N_i.$$

En remplaçant dans cette expression les dérivées par leurs valeurs tirées de (5.41), on obtient

$$U=TS-pV+\sum_i \mu_i N_i. \qquad (5.53)$$

En différentiant (5.53) et en comparant l'expression obtenue aux équations (5.41), on parvient à une équation fort importante pour la thermodynamique connue sous le nom d'*équation de Gibbs-Duhem*:

$$S\,\mathrm{d}T-V\,\mathrm{d}p+\sum_i N_i\,\mathrm{d}\mu_i=0. \qquad (5.54)$$

PROBLÈMES

5.1. En appliquant la méthode des cycles, établir l'expression traduisant la variation de la pression d'une vapeur saturée en fonction de la température.

5.2. En appliquant la méthode des cycles, trouver la variation de la f.é.m. d'une pile électrique avec la température.

5.3. Trouver les potentiels thermodynamiques F, Φ et H d'une mole de gaz parfait monoatomique.

5.4. Déterminer les potentiels thermodynamiques pour des variables indépendantes p, H et T, F.

5.5. Montrer que pour des substances dont le volume varie linéairement avec la température T, la capacité calorifique C_p ne dépend pas de la pression.

5.6. Le potentiel thermodynamique de Massieu $\varphi = S - U/T$ est donné en fonction des variables caractéristiques V et T. Trouver les équations d'état et d'énergie du système.

5.7. Planck se servait de la fonction caractéristique $Y = S - (U + pV)/T$. Trouver V, S et U du système si Y est donné en tant que fonction de p et T. Etablir la relation entre le potentiel de Planck Y et l'énergie de Gibbs Φ.

5.8. Trouver l'équation de l'adiabatique et l'équation d'état d'un gaz parfait, sachant que son enthalpie

$$H = C_p p^{(\gamma-1)/\gamma}\, e^{(S-S_0)/C_p}.$$

5.9. L'énergie de Gibbs d'un certain système $\Phi = aT(1 - \ln T) + RT\ln p - TS_0$, où a, R et S_0 sont des constantes. Trouver les équations d'état et d'énergie de ce système.

5.10. Calculer l'énergie de Helmholtz d'un mélange de gaz parfaits contenant ν_1 moles d'un composant et ν_2 moles d'un autre. Trouver la variation de l'énergie de Helmholtz par suite de la diffusion isotherme de ces gaz.

5.11. Calculer l'énergie de Gibbs d'un mélange de gaz parfaits contenant ν_1 moles d'un composant et ν_2 d'un autre. Trouver la variation de ce potentiel dans la diffusion isotherme de ces gaz.

5.12. A basse température, l'entropie du gaz électronique dans les métaux est proportionnelle à la température thermodynamique. Trouver la variation avec la température de la différence $C_p - C_V$ des capacités calorifiques électroniques à cette température.

5.13. A basse température, la capacité calorifique C_V des cristaux varie, suivant la loi de Debye, proportionnellement au cube de la température thermodynamique; $C_V = \alpha T^3$. Montrer que lorsque $T \to 0$ K, la différence entre les capacités calorifiques $C_p - C_V$ des cristaux est proportionnelle à la septième puissance de la température.

CHAPITRE 6

CONDITIONS D'ÉQUILIBRE ET DE STABILITÉ DES SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

Comme nous l'avons vu, l'équation fondamentale de la thermodynamique pour les transformations en équilibre permet d'introduire toute une série de potentiels thermodynamiques à l'aide desquels on peut étudier le comportement des systèmes thermodynamiques dans ces transformations. Montrons que l'inégalité fondamentale de la thermodynamique pour les transformations hors d'équilibre permet d'établir, à l'aide des potentiels thermodynamiques introduits, les conditions générales d'équilibre thermodynamique et de stabilité des divers systèmes. Au point de vue de la thermodynamique, ces conditions sont suffisantes ; mais en admettant, conformément à l'expérience, l'existence de fluctuations dans les systèmes (et donc en sortant du cadre des postulats de la thermodynamique), on peut montrer que ces conditions sont également nécessaires. Appliquées à un système thermodynamique concret, les conditions générales d'équilibre et de stabilité permettent d'obtenir des conditions particulières (ou concrètes) de son équilibre et de sa stabilité (que nous appellerons tout simplement conditions d'équilibre et de stabilité).

●

§ 26. Conditions générales d'équilibre thermodynamique et de stabilité

La théorie de l'équilibre thermodynamique a été développée par Gibbs à la manière de la statique mécanique de Lagrange, c'est-à-dire en généralisant et en étendant aux systèmes thermodynamiques le principe de déplacements virtuels.

Comme on l'apprend en mécanique, un système mécanique à liaisons parfaites est en équilibre si la somme des travaux de toutes les forces données est nulle dans tout déplacement virtuel (*principe de déplacements virtuels*). En écrivant ce principe (condition générale d'équilibre) analytiquement sous forme d'une équation et en résolvant cette équation conjointement avec les équations qui déterminent les déplacements virtuels, on peut établir des conditions d'équilibre concrètes du système mécanique dans chaque problème donné. Recherchons les équations auxquelles satisfont les déplacements virtuels et l'équation qui traduit le principe de déplacements virtuels.

Soit un système mécanique donné dont l'état est défini par les coordonnées $q_1, \ldots, q_n$, et les liaisons qui lui sont imposées s'ex-

priment par les conditions

$$f_s(q_1, \ldots, q_n) = 0 \quad (s = 1, 2, \ldots, k \leqslant n).$$

Alors les déplacements $\delta q_1, \ldots, \delta q_n$ admis par ces liaisons et appelés *déplacements virtuels* ou *possibles* satisfont de toute évidence aux équations

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f_s}{\partial q_i} \delta q_i = 0. \qquad (6.1)$$

Si Q_i est une force généralisée conjuguée de la coordonnée q_i, le principe de déplacements virtuels s'exprime par une équation de la forme

$$\sum_{i=1}^{n} Q_i \delta q_i = 0. \qquad (6.2)$$

En résolvant conjointement les équations (6.1) et (6.2) par la méthode des multiplicateurs indéterminés de Lagrange, on peut trouver les conditions d'équilibre concrètes du système mécanique considéré.

Etendons ce procédé de détermination des conditions d'équilibre aux systèmes thermodynamiques.

L'état d'équilibre du système thermodynamique se définit par la température T et les paramètres externes $a_1, \ldots, a_n$ qui caractérisent le rapport entre le système et les corps extérieurs.

Suivant le deuxième postulat de la thermodynamique, tous les paramètres internes d'un système à l'état d'équilibre sont des fonctions des paramètres externes et de la température, si bien que lorsque a_i et T sont donnés, les paramètres internes ne sont pas nécessaires pour la détermination de l'état d'un système en équilibre. Si le système est écarté de l'état d'équilibre, ses paramètres internes ne sont plus uniquement fonctions des paramètres externes et de la température. Aussi, l'état hors d'équilibre doit-il être caractérisé par des paramètres indépendants supplémentaires. Cela permet de considérer un système hors d'équilibre comme un système en équilibre mais défini par un plus grand nombre de paramètres et de forces généralisées correspondant à ces paramètres qui « maintiennent » le système à l'état d'équilibre. Quant aux fonctions thermodynamiques du système hors d'équilibre, elles seront considérées dans ce cas comme étant égales aux valeurs de ces fonctions pour le système en équilibre subissant des forces de « maintien » *) supplémentaires.

En considérant que l'écart du système par rapport à son état d'équilibre résulte des écarts virtuels des paramètres internes par

*) Le rôle de telles forces est joué par les champs extérieurs et les parois adiabatiques qui séparent une partie du système de l'autre si les températures de ces parties sont différentes.

rapport à leurs valeurs d'équilibre, une telle manière de procéder permet, à l'aide de l'inégalité fondamentale de la thermodynamique (3.59) pour les transformations non statiques, d'obtenir des conditions générales (c'est-à-dire valables pour tout système) d'équilibre thermodynamique et de stabilité. Vu que l'état des systèmes thermodynamiques se définit non seulement par des paramètres mécaniques mais également par des paramètres spécifiquement thermodynamiques (température, entropie, etc.) ainsi que par d'autres paramètres, il y aura pour ces systèmes plusieurs conditions générales d'équilibre suivant le rapport entre le système et les corps extérieurs (système adiabatique, système isotherme, etc.) et non une seule (6.2) comme pour les systèmes mécaniques.

En résolvant dans chacun de ces cas l'équation traduisant la condition générale d'équilibre du système conjointement avec les équations donnant les variations virtuelles des paramètres internes, on peut établir des conditions d'équilibre concrètes des systèmes thermodynamiques.

Les équations pour les variations virtuelles des paramètres internes s'obtiennent en procédant de la même manière que pour (6.1). Soit un système défini par m paramètres internes $b_1, \ldots, b_m$ qui prennent à l'équilibre les valeurs $b_1^0, \ldots, b_m^0$. D'une façon générale, ces paramètres sont liés par certaines conditions de la forme

$$f_s(b_1, \ldots, b_m) = 0 \quad (s = 1, 2, \ldots, k \leqslant m).$$

Les variations des paramètres internes admises par ces liaisons (variations virtuelles) satisfont évidemment aux équations

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{\partial f_s}{\partial b_i} \delta b_i = 0.$$

Cherchons les conditions générales d'équilibre et de stabilité d'un système thermodynamique.

Système isolé ($U = C^{te}$, $V = C^{te}$, $N = C^{te}$). — Pour un tel système l'inégalité fondamentale de la thermodynamique pour les transformations hors d'équilibre

$$T\,dS > dU + p\,dV \tag{6.3}$$

donne $dS > 0$, c'est-à-dire que *dans les transformations hors d'équilibre l'entropie d'un système isolé évolue en croissant*. Il est évident que lorsque ces transformations cesseront de se produire et que le système passera à un état d'équilibre stable, son entropie sera maximale.

Ainsi, la valeur maximale de l'entropie est *la condition générale d'équilibre stable d'un système isolé*. En désignant par S l'entropie du système hors d'équilibre, par S_0, son entropie en équilibre et

par $\Delta S = S - S_0$, leur différence, on peut écrire la condition générale d'équilibre d'un système isolé en tant que condition de maximum de son entropie sous la forme

$$\Delta S < 0 \tag{6.4}$$

ou encore

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0.$$

Cela signifie que la première variation de l'entropie est nulle et la deuxième, inférieure à zéro. La nullité de la première variation n'est que la condition nécessaire d'extrémum, elle n'assure pas nécessairement l'entropie maximale. La condition suffisante de maximum d'entropie est la valeur négative de sa deuxième variation, qui assure précisément la stabilité de l'équilibre. Mais si pour $\delta S = 0$ la deuxième variation de l'entropie est positive (minimum d'entropie), l'état correspondant du système sera l'état d'équilibre mais tout à fait instable *) parce que les fluctuations donneront naissance à des transformations hors d'équilibre qui finiront par amener le système à l'état d'équilibre où l'entropie est maximale. Cet équilibre sera stable parce que l'entropie ne peut pas croître encore plus. Ainsi, l'égalité $\delta S = 0$ exprime la condition générale d'équilibre et l'inégalité $\delta^2 S < 0$, la condition générale de stabilité de l'équilibre des systèmes thermodynamiques isolés. Ces conditions sont suffisantes, car si le système d'entropie maximale n'était pas à l'état d'équilibre, son entropie commencerait à croître au fur et à mesure que le système s'approcherait de son état d'équilibre, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse de la valeur maximale de l'entropie. En partant de l'inégalité fondamentale (6.3), il est impossible de démontrer qu'à l'état d'équilibre stable l'entropie doit être maximale, parce que de cette inégalité il ne ressort pas que l'équilibre est impossible pour une entropie non maximale. Néanmoins, en tenant compte de la nature moléculaire des systèmes thermodynamiques et des fluctuations des paramètres internes qui en résultent, on peut conclure que l'état d'équilibre est impossible sans maximum d'entropie vu que ces fluctuations donnent naissance à des transformations hors d'équilibre dans le système qui s'accompagnent de la croissance de l'entropie et amènent le système à l'état d'équilibre caractérisé par le maximum d'entropie.

Ainsi, la présence de fluctuations dans les systèmes conduit à ce que la valeur maximale de l'entropie à l'état d'équilibre est une condition nécessaire et donc chaque fois que cette condition n'est pas satisfaite, le système n'est pas à l'état d'équilibre stable. Cela signifie que la condition générale (6.4) est une condition nécessaire et suffisante de stabilité, alors que la condition générale $\delta^2 S < 0$

---

*) L'analogue mécanique de ce cas est l'équilibre d'un cône prenant appui sur son sommet (ou l'équilibre d'une sphère placée sur le sommet d'un cône).

n'est qu'une condition suffisante d'équilibre des systèmes thermodynamiques isolés.

Système thermostaté à volume constant ($T = C^{te}$, $V = C^{te}$, $N = C^{te}$). — Ramenée aux variables indépendantes V et T, l'inégalité fondamentale de la thermodynamique (6.3) pour les transformations hors d'équilibre prend la forme

$$\mathrm{d}F < -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V.$$

Si un système placé dans une enceinte thermostatée ne produit pas de travail extérieur, on obtient

$$\mathrm{d}F < 0,$$

c'est-à-dire que l'énergie de Helmholtz d'un système isotherme à volume constant subissant des transformations hors d'équilibre évolue en décroissant et présente un minimum à l'état d'équilibre stable. Cette condition générale d'équilibre stable d'un système isotherme n'effectuant pas de travail extérieur peut s'écrire sous la forme

$$\Delta F > 0 \quad \text{ou} \quad \delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0,$$

où l'égalité $\delta F = 0$ est la *condition générale d'équilibre* et l'inégalité $\delta^2 F > 0$, la *condition générale* (suffisante) *de stabilité d'un système thermostaté à volume constant.*

Système thermostaté sous pression extérieur constante ($T = C^{te}$, $p = C^{te}$, $N = C^{te}$). — Ramenée aux variables indépendantes p, T, l'inégalité fondamentale (6.3) de la thermodynamique prend la forme

$$\mathrm{d}\Phi < -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p.$$

Pour un système placé dans un milieu à température constante et à pression constante on obtient $\mathrm{d}\Phi < 0$. Cela signifie que l'énergie de Gibbs d'un tel système subissant des transformations hors d'équilibre évolue en décroissant et présente un minimum à l'état d'équilibre. La condition générale d'équilibre et de stabilité d'un système placé dans une enceinte thermostatée (minimum d'énergie de Gibbs) peut donc s'écrire sous la forme

$$\Delta\Phi > 0 \quad \text{ou} \quad \delta\Phi = 0, \quad \delta^2\Phi > 0,$$

où l'égalité $\delta\Phi = 0$ traduit la *condition générale* d'équilibre et l'inégalité $\delta^2\Phi > 0$, la *condition générale* (suffisante) *de stabilité d'un tel système.*

On montre de manière analogue (v. problème 6.2) qu'à entropie et pression constantes l'équilibre d'un système est stable lorsque son enthalpie présente un minimum:

$$\Delta H > 0 \quad \text{ou} \quad \delta H = 0, \quad \delta^2 H > 0,$$

alors qu'un système à entropie et volume constants est à l'état d'équilibre stable lorsque son énergie interne est minimale

$$\Delta U > 0 \quad \text{ou} \quad \delta U = 0, \quad \delta^2 U > 0.$$

Système à nombre variable de particules placé sous une enceinte thermostatée à potentiels chimiques et volume constants $T = \mathrm{C^{te}}$, $V = \mathrm{C^{te}}$, $\mu_i = \mathrm{C^{te}}$). — Lorsque V, T et μ_i sont des variables indépendantes, l'inégalité fondamentale de la thermodynamique pour un système à nombre variable de particules subissant des transformations hors d'équilibre prend la forme

$$d\Omega < -S\,dT - p\,dV - \sum_i N_i\,d\mu_i, \tag{6.5}$$

où $\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i$.

Comme il ressort de l'inégalité (6.5), le potentiel thermodynamique Ω d'un système à nombre variable de particules placé dans une enceinte thermostatée à V et μ_i constants évolue en décroissant ($d\Omega < 0$) lors des transformations hors d'équilibre et présente un minimum à l'état d'équilibre stable. Les conditions générales d'équilibre et de stabilité d'un tel système s'écrivent sous la forme

$$\Delta\Omega > 0 \quad \text{ou} \quad \delta\Omega = 0, \quad \delta^2\Omega > 0.$$

On voit que les conditions générales d'équilibre stable des systèmes thermodynamiques se déterminent dans les divers cas par des valeurs extrémales des potentiels thermodynamiques. Ces conditions sont non seulement suffisantes mais également nécessaires, si toutes les autres conditions d'établissement de l'équilibre sont réalisées (puisque les conditions que nous avons établies ne sont pas les seules qui puissent assurer l'évolution des transformations) *).

Les potentiels thermodynamiques peuvent admettre plusieurs extrémums (par exemple, l'entropie présente plusieurs maximums). Les états correspondant au plus grand (entropie) ou au plus petit (énergie de Helmholtz et autres) des extrémums sont dits *stables* (états d'équilibre absolument stables), les autres états étant métastables. Si le système est le siège de fortes fluctuations, il peut passer d'un état métastable à l'état stable.

---

*) Dans certains cas les transformations sont thermodynamiquement possibles (leurs potentiels thermodynamiques varient suivant les conditions établies), mais en réalité elles ne se déroulent pas parce que d'autres conditions ne sont pas accomplies (par exemple, certaines réactions chimiques ne se produisent qu'en présence de catalyseurs, bien qu'au point de vue thermodynamique elles soient toujours possibles: l'énergie libre dans ces réactions évolue en décroissant).

§ 27. Conditions d'équilibre d'un système à un composant à deux phases

A titre d'exemple de détermination des conditions d'équilibre concrètes à partir des conditions d'équilibre générales établies plus haut, considérons un système isolé à deux phases d'une même substance (par exemple, l'eau et sa vapeur).

Si S' et S'' sont les entropies des première et deuxième phases respectivement, l'entropie de tout le système

$$S = S' + S''$$

et la condition générale de son équilibre est

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' = 0. \tag{6.6}$$

Chacune des phases est un système à un composant à nombre variable de particules et les équations fondamentales de la thermodynamique pour ces phases seront respectivement

$$T'\delta S' = \delta U' + p'\delta V' - \mu'\delta N',$$
$$T''\delta S'' = \delta U'' + p''\delta V'' - \mu''\delta N''.$$

En déterminant $\delta S'$ et $\delta S''$ et en les introduisant dans les relations (6.6), on obtient la condition d'équilibre générale sous la forme

$$\frac{\delta U' + p'\delta V' - \mu'\delta N'}{T'} + \frac{\delta U'' + p''\delta V'' - \mu''\delta N''}{T''} = 0. \tag{6.7}$$

Puisque le système est isolé, ses paramètres extensifs obéissent aux équations des liaisons suivantes:

$$\begin{aligned} U' + U'' &= U = \mathrm{C^{te}} \text{ (énergie interne du système)},\\ V' + V'' &= V = \mathrm{C^{te}} \text{ (volume de tout le système)},\\ N' + N'' &= N = \mathrm{C^{te}} \text{ (nombre total de particules)}.\end{aligned} \tag{6.8}$$

Choisissons U', V', N' comme paramètres indépendants du système et U'', V'', N'', comme paramètres dépendants. En vertu des expressions (6.8) les variations virtuelles des paramètres du système sont liées par les équations

$$\delta U'' = -\delta U', \quad \delta V'' = -\delta V', \quad \delta N'' = -\delta N'. \tag{6.9}$$

Résolvons l'équation (6.7) exprimant la condition générale d'équilibre conjointement avec les équations (6.9) donnant les variations virtuelles des paramètres extensifs du système. En introduisant les équations (6.9) dans (6.7), on trouve

$$\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right)\delta U' + \left(\frac{p'}{T'} - \frac{p''}{T''}\right)\delta V' - \left(\frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''}\right)\delta N' = 0,$$

d'où l'on obtient finalement, vu que les variations $\delta U'$, $\delta V'$, $\delta N'$ sont indépendantes l'une de l'autre, les *conditions particulières suivantes d'équilibre entre les phases d'un système à un seul composant* :

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu'', \tag{6.10}$$

c'est-à-dire l'égalité de toutes les forces thermodynamiques dans les deux phases : l'égalité des températures (condition d'équilibre thermodynamique), l'égalité des pressions dans les phases (condition d'équilibre mécanique) et l'égalité des potentiels chimiques de la substance dans les phases (condition d'équilibre chimique).

Ces trois conditions peuvent s'écrire sous forme d'une seule égalité, qui est celle des potentiels chimiques de la substance dans les phases à température et pressions égales :

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p). \tag{6.11}$$

La *condition* (6.11) *d'équilibre entre les phases* montre que lorsque deux phases d'une même substance sont en équilibre, la pression est une fonction de la température, c'est-à-dire que les paramètres T et p cessent d'être indépendants l'un de l'autre.

Notons que les conditions d'équilibre entre les phases (6.10) ou (6.11), que nous venons d'obtenir, ne sont valables que pour des phases homogènes, c'est-à-dire en l'absence de champ de forces extérieures. Si les phases sont soumises à l'action d'un champ extérieur (par exemple, d'un champ de gravitation), seules leurs températures sont égales à l'état d'équilibre, alors que la pression et le potentiel chimique de chaque phase sont des fonctions des coordonnées. La grandeur qui ne dépend pas des coordonnées est dans ce cas la somme du potentiel chimique et de l'énergie potentielle de la particule dans le champ, et non pas le potentiel chimique tout seul (v. problème 6.4)

§ 28. Conditions d'équilibre stable d'un système homogène

Considérons un système fermé placé dans une enceinte thermostatée à température T, sous une pression constante p. La condition générale d'équilibre stable d'un tel système est le minimum de son énergie de Gibbs $\Phi = U - TS + pV$. Cela signifie que l'état du système placé dans une enceinte thermostatée à p et T données, ayant des coordonnées (paramètres extensifs) V et S, est stable si une petite variation spontanée des coordonnées entraîne une augmentation de son énergie de Gibbs Φ : $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi > 0$, c'est-à-dire que

$$U_1 - U - T(S_1 - S) + p(V_1 - V) > 0, \tag{6.12}$$

où U est l'énergie interne de l'état d'équilibre initial du système pour p, T donnés et les coordonnées V, S ; U_1, l'énergie interne de

l'état hors d'équilibre égale (v. § 26) à sa valeur à l'état d'équilibre pour les coordonnées V_1, S_1 et d'autres forces p_1, T_1 qui maintiennent le système à l'état d'équilibre avec ces coordonnées.

D'une manière analogue, l'état d'équilibre du système de coordonnées V_1, S_1 à p_1 et T_1 constantes sera stable si dans le cas d'une petite variation spontanée de ces coordonnées est vérifiée, pareillement à l'inégalité (6.12), la condition

$$U - U_1 - T_1 (S - S_1) + p_1 (V - V_1) > 0. \qquad (6.13)$$

En additionnant membre à membre les inégalités (6.12) et (6.13), on obtient la relation suivante entre les différences de divers paramètres de deux états d'équilibre stables, voisins l'un de l'autre, d'un système homogène *):

$$\Delta T\, \Delta S - \Delta p\, \Delta V > 0 \qquad (6.14)$$

ou

$$\begin{vmatrix} \Delta T & \Delta p \\ \Delta T & \Delta S \end{vmatrix} > 0, \qquad (6.15)$$

où $\Delta T = T_1 - T$, $\Delta S = S_1 - S$, $\Delta p = p_1 - p$, $\Delta V = V_1 - V$.

L'expression au premier membre de l'inégalité (6.15), qui détermine la stabilité du système, sera appelée matrice de stabilité. L'inégalité (6.14) pour le déterminant de cette matrice permet d'obtenir les conditions de stabilité d'un système monophasique dans différents cas. En effet, divisons l'inégalité (6.14) d'abord par le carré de la variation de la coordonnée ΔV^2 à valeur constante de la force thermodynamique T, conjuguée de la coordonnée S, et ensuite par le carré de la différence de la coordonnée ΔS^2 à valeur constante de la force thermodynamique p, conjuguée de la première coordonnée V. Il vient

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_p > 0.$$

Cela signifie que dans un système homogène à l'état d'équilibre stable subissant n'importe quelles petites variations de chacune de ses coordonnées, les forces thermodynamiques conjuguées des autres coordonnées étant constantes, les inégalités thermodynamiques

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0 \qquad (6.16)$$

sont vérifiées en tant que conditions suffisantes de stabilité **).

*) Dans le cas général de systèmes complexes à nombre variable de particules, au lieu de (6.14) on a $\sum_i \Delta A_i \Delta a_i > 0$ (les signes de A_i et a_i se déterminent par l'équation $dU = T\, dS - p\, dV + \mu\, dN = \sum_i A_i da_i$).

**) Pour les conditions de stabilité du système dans le cas limite où ces inégalités ne sont plus vérifiées, en se transformant en égalités, voir les problèmes 6.10 et 6.11.

On en conclut qu'à l'état d'équilibre stable $C_p > 0$. Dans le cas général où la coordonnée d'une phase est représentée par le paramètre a et la force généralisée conjuguée de ce paramètre par la grandeur A, les conditions de stabilité prennent la forme

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_A = \frac{T}{C_A} > 0.$$

Divisons maintenant l'inégalité (6.14) d'abord par le carré de la variation de la première coordonnée ΔV^2 à valeur constante de la coordonnée S et ensuite par le carré de la variation de la coordonnée ΔS^2 à V constant. Il vient

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\Delta T}{\Delta S}\right)_V > 0.$$

Cela signifie qu'un système homogène à l'état d'équilibre stable satisfait aux inégalités

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \qquad (6.17)$$

lorsque chacune de ses coordonnées subit de petites variations quelconques, les autres coordonnées étant constantes.

Nous pouvons en conclure qu'à l'état d'équilibre stable $C_V > 0$.

Ainsi, un système homogène se trouve à l'état d'équilibre stable si sa matrice de stabilité (6.15) est positive (cette condition est nécessaire et suffisante) ou si les conditions de stabilité (6.16) et (6.17) sont satisfaites (ces conditions sont suffisantes mais non nécessaires parce que l'état d'équilibre stable est également possible lorsque ces conditions ne sont pas accomplies).

Si l'on divise l'inégalité (6.14) par le produit des variations des coordonnées $\Delta V\, \Delta S$, toutes les forces généralisées étant constantes, sauf l'une quelconque d'entre elles, on constate qu'à l'état d'équilibre stable du système homogène chacune des dérivées $(\partial T/\partial V)_p$, $(\partial p/\partial S)_T$ est soit positive, soit négative du fait que le signe du produit des variations est indéterminé, c'est-à-dire qu'on a les inégalités

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \gtrless 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \gtrless 0.$$

A l'état d'équilibre stable, la condition $C_V > 0$ (de même que la condition $C_p > 0$) est satisfaite si la température thermodynamique T est positive. Mais d'un autre côté, la condition $C_V > 0$ traduit la définition de ce qu'on entend par température plus élevée et température moins élevée *).

*) On convient de considérer que la température d'un corps s'élève lorsqu'on fournit de la chaleur, à valeurs constantes des paramètres externes, c'est-à-dire que $C_a > 0$.

Ainsi, en adoptant $C_V > 0$ conformément à cette définition de la notion de « température plus élevée ou moins élevée », nous choisissons une température T positive. Suivant le second principe, un tel choix du signe de T conduit à ce que lorsque deux corps sont mis en contact thermique, la chaleur passe spontanément du corps à température plus élevée au corps à température moins élevée. Cela permet de saisir facilement le sens physique des conditions de stabilité (6.16) ou (6.17). En effet, supposons qu'à $T > 0$ K c'est la condition $C_p < 0$ qui soit satisfaite et non pas $C_p > 0$. Dans un tel cas, les fluctuations auraient pour effet de provoquer le transfert de la chaleur du système au thermostat, de sorte que la température du système augmenterait, ce qui conduirait au transfert d'une quantité de chaleur encore plus grande (car $T > 0$ K) et donc l'état d'équilibre du système à $C_p < 0$ ne saurait être stable. D'une manière analogue, si $(\partial p/\partial V)_T > 0$ au lieu de $(\partial p/\partial V)_T < 0$, une diminution même faible du volume par suite des fluctuations provoquerait une diminution de la pression dans le système. Cela aurait pour effet une diminution plus grande du volume, et ainsi de suite. Le système ne serait donc pas à l'état d'équilibre.

Les conditions (6.16) et (6.17) assurent la stabilité de l'équilibre dans le cas de petites fluctuations. Dans le cas de fortes fluctuations, lorsque commencent à intervenir des particularités non prises en compte de la surface des germes de fluctuations, ces conditions deviennent insuffisantes. Par exemple, dans les états d'une vapeur surrefroidie ou d'un liquide surchauffé, les conditions (6.16) sont vérifiées, bien que ces états ne soient stables que dans le cas de formation lors des fluctuations de densité, de petits germes d'une nouvelle phase tandis que lors des fluctuations donnant naissance à de grands germes les systèmes homogènes se divisent en deux phases. Cela est dû au rôle particulier que joue l'énergie superficielle des germes (dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici) : la formation de petites gouttes conduit à l'augmentation de l'énergie libre F du système, ce qui provoque la disparition de ces gouttes; la formation de grands germes peut conduire à la diminution de F et finalement à la séparation du système en deux phases, ce qui témoigne de la métastabilité d'un système homogène (v. § 57).

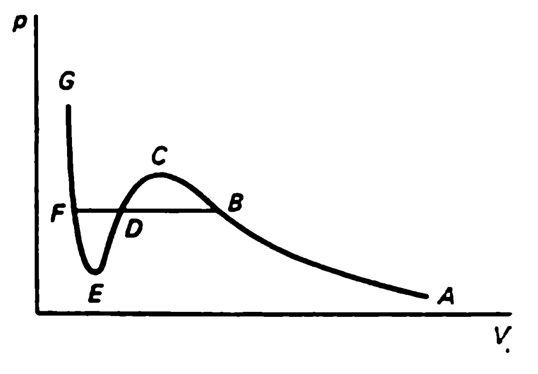


Fig. 19

A propos des conditions de stabilité obtenues pour le système homogène, considérons un gaz de Van der Waals. L'isotherme de ce gaz à une température inférieure à la température critique est représentée par la figure 19. La partie AB correspond au gaz et la partie

FG, au liquide. Dans ces états $(\partial p/\partial V)_T < 0$, ce qui témoigne de leur stabilité. Les états correspondant à la partie CE sont instables, parce que pour eux $(\partial p/\partial V)_T > 0$. Le point C est un point limite pour la stabilité de la phase gazeuse prise isolément, par rapport à ses variations continues (non liées à la formation d'une nouvelle phase). A partir du point B, le gaz commence en règle générale à se condenser, et l'état biphasique se détermine par la partie rectiligne BF. Les tronçons BC et EF correspondent à des états métastables de la vapeur et du liquide respectivement (v. problème 6.6).

§ 29. Principe de Le Chatelier-Braun

Les conditions générales d'équilibre stable des systèmes thermodynamiques conduisent à ce qu'une action extérieure qui met le système hors d'équilibre fait naître dans le système des transformations qui affaiblissent cette action extérieure. Cette proposition a été établie, en 1884, par H. Le Chatelier et justifiée en 1887 par K. F. Braun. Elle est connue sous le nom de *principe de Le Chatelier-Braun.*

Ce principe a été établi d'une façon purement intuitive par suite des recherches d'un analogue thermodynamique de la loi de l'induction électromagnétique de Lenz : *le sens du courant induit est toujours tel qu'il s'oppose à la cause qui le produit.*

L'importance du principe de le Chatelier-Braun réside en ce qu'il permet de prédire le sens dans lequel évoluera une transformation thermodynamique dans un système quelconque soumis à une action extérieure.

Etablissons ce principe pour des systèmes dans lesquels les transformations évoluent sans variation de la composition chimique et de la masse (pour les transformations avec variation de la masse des composants et des phases le principe de Le Chatelier-Braun est également valable, mais dans ce cas il est démontré différemment).

Considérons un système défini par les variables x_1 et x_2. Soient X_1 et X_2 les forces généralisées qui s'exercent sur ce système. La différentielle d'une certaine fonction Y du système a pour expression

$$\mathrm{d}Y = X_1\,\mathrm{d}x_1 + X_2\,\mathrm{d}x_2.$$

Alors $(\partial X_1/\partial x_2)_{x_1} = (\partial X_2/\partial x_1)_{x_2}$ et

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2}, \tag{6.18}$$

puisque $\mathrm{d}(Y - X_1x_1 - X_2x_2) = -x_1\,\mathrm{d}X_1 - x_2\,\mathrm{d}X_2$. Exprimons la dérivée $(\partial x_1/\partial X_1)_{x_2}$ moyennant les dérivées $(\partial x_1/\partial X_1)_{X_2}$, $(\partial x_1/\partial X_2)_{X_1}$ et $(\partial x_2/\partial X_2)_{X_1}$. En mettant à profit les propriétés des jacobiens, on trouve

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \frac{\partial(x_1x_2)}{\partial(X_1x_2)} = \frac{\partial(x_1,\ x_2)\,\partial(X_1X_2)}{\partial(X_1,\ X_2)\,\partial(X_1,\ x_2)} = \frac{\partial(x_1,\ x_2)}{\partial(X_1,\ X_2)}\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_1}.$$

Mais suivant la formule (6.18) on a

$$\frac{\partial (x_1, x_2)}{\partial (X_1 X_2)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} \\ \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} & \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} -$$

$$-\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)^2_{X_1}.$$

et donc

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)^2_{X_1}\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)_{X_1}. \qquad (6.19)$$

Si, conformément aux conditions de stabilité, on a

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} > 0, \qquad (6.20)$$

l'expression (6.19) donne

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}. \qquad (6.21)$$

C'est précisément cette inégalité qui exprime le principe de Le Chatelier-Braun. Si, dans un système dont les paramètres x_1 et x_2 sont maintenus constants, on fait varier par l'action extérieure X_1 le paramètre x_1, il en résultera une variation de x_2 et X_2, et la mesure de l'action sera $\partial x_1/\partial X_1$. Mais dans le cas d'une brusque augmentation de X_1 la transformation en cours peut au début être considérée comme évoluant à X_2 constant. Par conséquent. à cet instant l'action que subit le système se caractérise par la dérivée $(\partial x_1/\partial X_1)_{X_2}$. Lorsque le système reviendra à l'état d'équilibre et le paramètre x_2 reprendra la valeur précédente maintenue par le milieu extérieur, la variation de x_1 due à l'action extérieure sera déterminée par la dérivée $(\partial x_1/\partial X_1)_{x_2}$. Le principe de Le Chatelier-Braun établit que dans le nouvel état d'équilibre pris par le système la variation du paramètre x_1 provoquée par l'action extérieure est affaiblie, c'est-à-dire que

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2}.$$

On peut donner plusieurs exemples illustrant l'application de ce principe.

1. Envisageons un système placé dans une enceinte thermostatée. Faisons varier, à un certain instant, la pression exercée sur ce système. Il en résultera une variation du volume et de la température. La mesure de l'action sera $\partial V/\partial p$. Aux premiers instants, la variation de p étant brusque, la transformation est pratiquement adiabatique, de sorte que l'action extérieure se détermine par la dérivée $(\partial V/\partial p)_S$. Après l'établissement de l'équilibre et le rétablissement de la tem-

pérature précédente, l'action extérieure sera déterminée par la dérivée $(\partial V/\partial p)_T$. Selon le principe de Le Chatelier-Braun dans le nouvel état d'équilibre l'action est affaiblie et donc

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S .$$

Ce résultat est facile à obtenir directement en utilisant la condition de stabilité $C_p > 0$ comme l'inégalité (6.20). En effet, de l'égalité $-\mathrm{d}F = p\,\mathrm{d}V + S\,\mathrm{d}T$ il découle que dans le cas considéré $X_1 = p$, $x_1 = V$, $X_2 = S$, $x_2 = T$, ce qui permet d'écrire, en vertu de la condition $C_p > 0$,

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0$$

et donc, conformément à l'inégalité (6.21),

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S .$$

2. Augmentons la pression extérieure sur un corps en diminuant son volume. Il en résultera une augmentation de la température, si bien que le corps tendera à augmenter de nouveau son volume; cela explique pourquoi les corps qui se compriment par suite de leur réchauffement (par exemple, l'eau à une température inférieure à 4 °C) se refroidissent lorsqu'ils sont soumis à la compression.

3. Communiquons une certaine quantité de chaleur à un mélange de glace et d'eau. La glace commencera à fondre, de sorte que sa température ne s'élèvera pas, contrairement au cas où la glace ne fondrait pas.

4. Soient deux substances en équilibre chimique entre elles. Si on leur fournit une certaine quantité de chaleur, il se produira une réaction qui refroidira le système. Cela signifie que l'élévation de la température aura pour effet de provoquer la décomposition des substances formées par suite d'une réaction exothermique et, au contraire, la formation de composés endothermiques.

5. Pour un sel se trouvant dans une solution saturée, l'élévation de la température provoque sa dissolution, si cette dernière est liée à un refroidissement; dans le cas contraire il se produit la formation de cristaux.

6. Lorsqu'un conducteur électrique se déplace dans un champ magnétique, il devient le siège d'un courant induit sur lequel le champ magnétique exerce une force qui s'oppose au mouvement du conducteur. Le courant qui prend naissance dans le conducteur repousse un aimant lorsque celui-ci s'approche du conducteur et l'attire lorsqu'il s'en éloigne. Cet exemple montre que la loi de Lenz est un cas particulier du principe de Le Chatelier-Braun.

7. Si un courant électrique traverse une soudure de deux métaux, la température de la soudure varie dans un sens tel que le courant

thermoélectrique qui apparaît tend à affaiblir l'intensité du courant qui parcourt la soudure (effet Peltier).

Ces exemples montrent que le principe de Le Chatelier-Braun est dû à la stabilité de l'état d'équilibre du système. En effet, si toute transformation primaire était intensifiée grâce à une transformation secondaire qu'elle aurait produite, cela conduirait à un déséquilibre total du système. Un conducteur placé dans un champ magnétique continuerait à se déplacer sous l'effet d'un coup et son mouvement serait accéléré; un aimant légèrement repoussé d'une bobine parcourue par un courant continuerait à s'en éloigner.

Le principe de Le Chatelier-Braun n'est pas applicable à tous les systèmes et à toutes les actions extérieures possibles: il faut que soit réalisée une condition préliminaire constituée par un certain degré de stabilité de l'état initial du système. Ce principe n'est pas applicable aux transformations qui font passer le système à un état plus stable, par exemple aux explosions, aux réactions initiées à l'aide du chauffage, etc.

PROBLÈMES

6.1. Soit un gaz parfait enfermé dans un cylindre adiabatiquement isolé avec piston, soumis à une pression extérieure constante. Démontrer par un calcul direct des variations d'entropie δS et $\delta^2 S$ qu'à l'état d'équilibre l'entropie est maximale.

6.2. Montrer que dans un système à $S = C^{te}$ et $p = C^{te}$ l'état d'équilibre s'établit au minimum d'enthalpie H et dans un système à $S = C^{te}$ et $V = C^{te}$, au minimum d'énergie interne U.

6.3. Etablir les conditions d'équilibre entre les deux phases de substances différentes, c'est-à-dire d'un système à deux composants disphasiques dans le cas où chacun des composants n'entre dans la composition que d'une seule phase.

6.4. Déterminer les conditions d'équilibre d'un système placé dans un champ extérieur.

6.5. Les conditions d'équilibre stable (6.16) sont obtenues pour une petite partie d'un grand système homogène. Quels sont les cas où elles sont applicables et non applicables au système tout entier?

6.6. Montrer que le tronçon BC de la courbe de Van der Waals (fig. 19) correspond à un état métastable de la vapeur surrefroidie et que le tronçon FE, qui caractérise un état métastable du liquide, ne correspond pas à un liquide surchauffé.

6.7. Si l'état d'un magnétique isotrope se caractérise par les grandeurs:

a) H et B, on a

$$dU = T\,dS - p\,dV + H\,dB/(4\pi),$$

b) H et J, on a

$$dU' = T\,dS - p\,dV + H\,dJ,$$

où $U' = U - H^2/(8\pi)$. Suivant la condition d'équilibre stable $(\partial A/\partial a)_T < 0$. Pour un magnétique cette condition est de la forme:

a) $\left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_T = \frac{1}{\mu} > 0$ $[a = B,\ A = -H/(4\pi)]$,

ce qui correspond bien aux résultats de l'expérience ($\mu > 0$) ;

b) $\left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T = \frac{1}{\varkappa} > 0,$

ce qui est en désaccord avec les faits expérimentaux qui montrent la stabilité thermodynamique des diamagnétiques, bien que pour eux $\varkappa < 0$. Expliquer la cause de cette contradiction.

6.8. Par suite de l'émission électronique il se forme un gaz électronique dans une cavité à l'intérieur d'un métal. En partant du minimum d'énergie libre à l'état d'équilibre, déterminer la densité de gaz électronique ($n = N/V$) dans la cavité à la température T, sachant que le travail de sortie des électrons est égal à I et l'entropie du gaz électronique est égale à celle d'un gaz parfait monoatomique.

6.9. Montrer que conformément aux conditions d'équilibre stable, dans l'expression de la forme $C = aT^n$ ($a = C^{te}$), qui traduit la variation des capacités calorifiques C_p et C_V en fonction de la température, l'exposant $n \geqslant 1$ lorsque $T \to 0$ K.

6.10. Montrer que si dans un certain état d'équilibre d'un système homogène $(\partial p/\partial V)_T = 0$, on a pour cet état $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ et $(\partial^3 p/\partial V^3)_T < 0$.

6.11. Montrer que si dans un certain état $(\partial T/\partial S)_p = 0$, pour la stabilité d'un tel état il faut que la dérivée seconde s'annule elle aussi $(\partial^2 T/\partial S^2)_p = 0$ et que $(\partial^3 T/\partial S^3)_p > 0$.

6.12. Montrer que si dans un certain état stable $(\partial T/\partial V)_p = 0$, on a pour cet état $(\partial^2 T/\partial V^2)_p = 0$, alors que $(\partial^3 T/\partial V^3)_p$ peut être tant positive que négative.

6.13. Montrer que si dans un certain état $(\partial p/\partial S)_T = 0$, pour que cet état soit stable il faut que la dérivée seconde s'annule en même temps et que $(\partial^3 p/\partial S^3)_T \gtrless 0$.

6.14. Dans un certain état d'un système homogène $(\partial p/\partial V)_S = 0$. Quelles sont les conditions de stabilité de cet état?

6.15. D'après Léontovitch [6] l'énergie libre F d'un système hors d'équilibre dans des conditions extérieures données est égale à

$$F(x) = \psi(x) - U, \tag{1}$$

où U est l'énergie potentielle du champ de force pour laquelle l'état x est stable ; $\psi(x)$, l'énergie libre de cet état d'équilibre correspondant aux conditions extérieures changées du système, c'est-à-dire à la présence d'un champ extérieur. Montrer que la condition d'équilibre générale d'un système placé dans une enceinte thermostatée à volume constant, c'est-à-dire la minimalité de l'énergie libre à l'état d'équilibre, que nous avons établie à partir de l'inégalité fondamentale de la thermodynamique pour les transformations hors d'équilibre, peut s'obtenir également à partir de l'impossibilité du moteur perpétuel de deuxième espèce (première partie du second principe), si l'on utilise l'expression (1) de l'énergie libre d'un système hors d'équilibre.

CHAPITRE 7

THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES AUX TEMPÉRATURES NÉGATIVES

En partant du second principe de la thermodynamique nous avons établi (v. § 14) que le rapport des températures de deux états d'un système quelconque s'exprime par une fonction exponentielle

$$T_1 / T_2 = e^I, \tag{7.1}$$

où

$$I = \int_{t_1}^{t_2} \frac{(\partial A/\partial t)_a \partial t}{(\partial U/\partial a)_t + A} .$$

On en conclut généralement que la température thermodynamique ne peut pas changer de signe, qu'elle doit toujours être considérée comme positive (ou seulement comme négative).

Une telle conclusion dépasse pourtant ce qui est réellement exprimé par la relation (7.1) obtenue lors de l'analyse des transformations en équilibre et postulant que la température ne peut pas changer de signe lorsque le système passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre par une transformation équilibrée. Elle laisse donc ouverte la question du changement de signe de la température dans le cas où le système passe d'un état d'équilibre à un autre par une transformation hors d'équilibre.

●

§ 30. Existence des états à température thermodynamique négative

La conclusion sur la constance du signe de la température T ne peut être déduite de l'expression (7.1) que si on lui adjoint l'affirmation supplémentaire que les états qu'on peut atteindre à partir d'un état donné par voie déséquilibrée peuvent également être atteints par voie équilibrée. Cette affirmation est justifiée, comme le montre l'expérience, dans tous les cas des systèmes habituels qui se rencontrent le plus souvent. Pour de tels systèmes la température thermodynamique ne peut donc changer de signe et peut toujours être considérée comme positive (ou uniquement comme négative). De par elle-même, sans l'affirmation supplémentaire sus-indiquée, la relation (7.1) ne permet pas de conclure que les températures négatives ne peuvent pas exister à côté des températures positives.

Le troisième principe de la thermodynamique ne permet pas lui non plus de nier la possibilité d'existence des températures absolues négatives. En effet, l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu de température ne signifie que l'impossibilité du passage par le zéro absolu des températures absolues positives aux températures absolues négatives, mais elle n'exclut pas la possibilité d'existence des températures absolues négatives (à côté des températures positives).

Les états à températures absolues négatives sont non seulement possibles, mais existent réellement. De nombreuses expériences sur

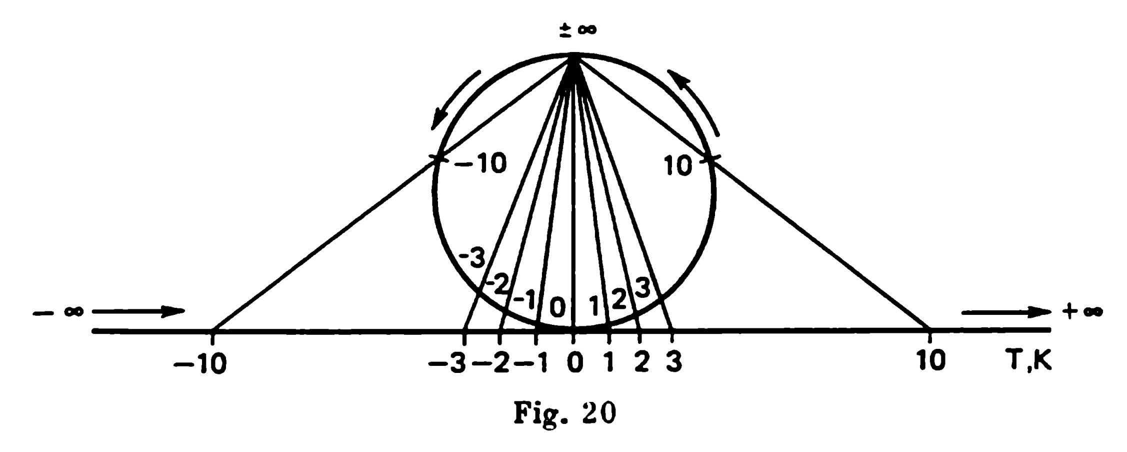


Fig. 20

la résonance nucléaire magnétique ont conduit en 1951 à la création des états à températures absolues négatives. Comme nous verrons plus loin, les conditions d'existence des systèmes à températures absolues négatives sont tellement sévères qu'en pratique de tels systèmes se rencontrent rarement, excepté certains systèmes de spins nucléaires.

Les températures thermodynamiques négatives s'obtiennent non pas en enlevant au système toute l'énergie de l'agitation thermique, mais au contraire, en fournissant au système une énergie supérieure à celle qui correspond à la température infinie. Pour la plupart des corps il est impossible de le faire parce qu'aux températures infiniment élevées leur énergie interne prend une valeur infiniment grande. De tels systèmes ne peuvent pas se trouver dans des états à température négative si l'on a déjà choisi pour eux la température positive. Mais dans certains systèmes l'énergie interne s'approche asymptotiquement d'une valeur finie limite lorsque la température $T \to \infty$, ce qui permet de réaliser des états des systèmes à température négative en leur communiquant une énergie supérieure à cette valeur limite finie. Dans de tels états, le système possédant une énergie supérieure à celle correspondant à la température infinie a une température «ultra-infinie ». Mais en mathématiques il n'existe pas de « ultra-infini » sur l'axe numérique : il n'y a qu'un point à l'infini et si nous dépassons ce point, nous nous approcherons de 0 K du côté négatif (fig. 20) : en partant vers la droite du zéro sur l'axe nu-

mérique et en quittant $+\infty$, nous arriverons depuis $-\infty$ vers zéro. L'axe numérique peut être projeté sur une circonférence numérique, de sorte qu'au point à l'infini correspondra le point le plus haut sur la circonférence. En suivant la circonférence dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, nous obtiendrons tout l'axe numérique. Ainsi, à une température négative le système n'est pas plus froid qu'à +0 K, il est plus chaud qu'à la température infinie ($\pm\infty$ K). Autrement dit, le domaine des températures absolues négatives se situe « au-dessus de la température infinie » et non « au-dessous de 0 K ». C'est pour cette raison que les températures négatives sont plus élevées que les températures positives. En suivant l'échelle dans le sens de sa croissance, la température passe successivement par les valeurs:

$$+0\ \text{K},\ \ldots,\ +500\ \text{K},\ \ldots,\ \pm\infty,\ \ldots,\ -500\ \text{K},\ \ldots,\ -0\ \text{K}. \tag{7.2}$$

La température de +1000 K est intermédiaire entre +500 K et —500 K. Le caractère artificiel d'une telle construction de l'échelle de T est un résultat aléatoire du choix arbitraire de la fonction de température ordinaire. Si la fonction de température était choisie sous la forme de $-1/T$, les températures les plus basses correspondraient à $-\infty$ de cette fonction, les températures infinies dans l'échelle de T ordinaires, à zéro, et les températures négatives, aux valeurs positives de cette fonction. Pour une telle fonction de température l'ordre algébrique et l'ordre de passage d'une température moins élevée à une température plus élevée seraient identiques. La fonction $-1/T$ est souvent utilisée en thermodynamique pour l'étude des propriétés des systèmes dans le domaine de 0 K, parce qu'elle permet « d'étendre » l'échelle des températures aux basses températures. De ce qui précède on peut conclure que pour les températures négatives l'échelle de $T = -1/T$ *) est à plusieurs égards plus commode que l'échelle de T.

§ 31. Température thermodynamique négative

Un modèle simple que nous allons examiner montre comment les températures thermodynamiques négatives sont réalisées en pratique.

Soit un système d'« aimants élémentaires » (par exemple, des moments magnétiques électroniques, atomiques ou nucléaires) placé dans un champ magnétique extérieur H. Suivant la mécanique quantique, la position de ces aimants magnétiques dans le champ H est

*) Toutefois, cette échelle proposée en 1848 par Thomson n'a pas reçu d'application. Plus tard, Thomson a proposé une échelle de T dans laquelle la température a une limite inférieure finie.

quantifée, c'est-à-dire que l'angle formé entre les directions du moment magnétique et de l'intensité H du champ ne peut prendre que des valeurs discontinues bien déterminées. Dans le cas des moments magnétiques de spin cet angle ne peut prendre que l'une de deux valeurs : 0 ou 180°. Ces deux positions du spin sont également stables, bien que pour une aiguille magnétique de boussole il n'existe qu'une seule position stable, celle qui est dirigée le long du champ magnétique. C'est là que réside la différence entre un système quantique et un système classique.

A basse température, les aimants moléculaires placés dans un champ magnétique intense prennent les positions indiquées par la

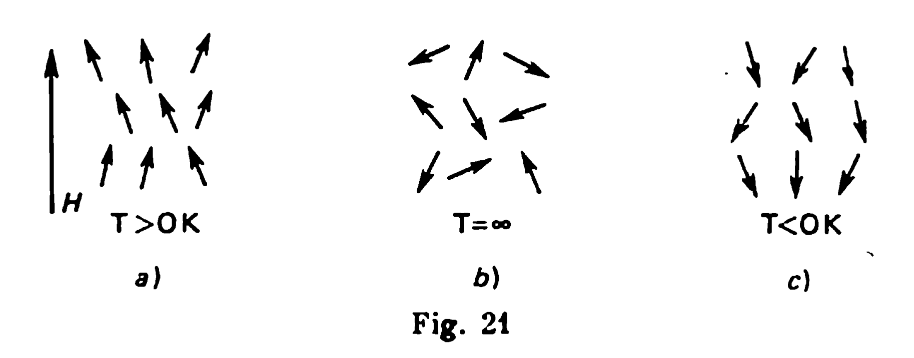


Fig. 21

figure 21, *a*, c'est-à-dire passent à l'état d'énergie minimale (ou, comme on dit, dans le système les niveaux énergétiques plus bas sont occupés de préférence). Mais si le système d'aimants reçoit de l'énergie (qui provoque une élévation de sa température), ses aimants ne s'orientent plus tous suivant l'intensité du champ et, plus grande est l'énergie reçue par le système, plus désordonnée est la répartition des aimants. Il arrive un instant où le désordre devient total, c'est-à-dire que le système perd toute son aimantation. Cet état correspond à la température $T = +\infty$ qui caractérise une répartition uniforme des particules suivant tous les niveaux d'énergie (fig. 21, *b*). Si l'on continue à fournir de l'énergie au système, on peut obtenir que les aimants élémentaires seront orientés en sens opposé à l'intensité du champ extérieur (fig. 21, *c*), si bien que les niveaux énergétiques supérieurs seront peuplés de préférence (inversion de population des niveaux). Dans cet état, l'énergie interne du système est plus grande qu'à la température infiniment haute et donc le système a une température négative.

Enonçons la condition principale à laquelle doit satisfaire un système se trouvant dans un état à toute température thermodynamique négative : *l'énergie du système thermodynamique doit avoir une valeur limite finie lorsque $T \to \infty$ et un nombre fini de niveaux énergétiques.*

Bien entendu, le système doit être thermiquement isolé de tous les autres systèmes qui ne satisfont pas à la condition principale,

c'est-à-dire que le temps d'établissement de l'équilibre thermodynamique dans le système doit être petit par rapport au temps pendant lequel une partie notable de l'énergie est perdue ou reçue de la part des autres systèmes.

La variation avec la température de l'énergie interne d'un système capable de se trouver dans des états à température absolue négative est montrée sur la figure 22 (E_{lim} est la valeur limite de l'énergie à $T = \infty$).

La plupart des systèmes ne satisfont pas aux conditions énoncées plus haut, de sorte que les systèmes à températures absolues négatives se rencontrent rarement. Le système de spins nucléaires dans certains cristaux satisfait à ces conditions *). L'équilibre thermodynamique s'établit dans un tel système par suite de l'interaction spin-spin nucléaire. Ce processus spin-spin d'établissement de l'équilibre thermodynamique se caractérise par un temps de relaxation τ_2 qui est de l'ordre de 10^{-5} s. L'interaction entre le système de spins et le réseau cristallin se caractérise par un temps de relaxation τ_1 qui atteint plusieurs minutes, c'est-à-dire beaucoup plus que le temps τ_2. En thermodynamique des systèmes de spins l'interaction avec le réseau cristallin correspond à la fuite de chaleur à travers les parois du système. La grande différence entre les temps τ_1 et τ_2 a pour effet qu'après avoir atteint l'état d'équilibre thermodynamique interne, le système de spins reste pratiquement isolé du réseau pendant un temps relativement long. On peut dire que pendant ce temps le système de spins est à l'état d'équilibre thermodynamique.

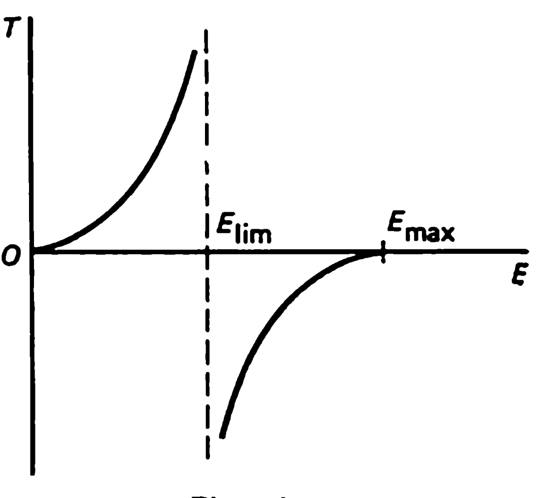


Fig. 22

Un système en équilibre à température absolue négative a été réalisé pour la première fois en 1951 par Purcell et Pound **) par suite des recherches expérimentales portant sur les propriétés du système de spins nucléaires dans les cristaux extrêmement purs de fluorure de lithium LiF. Pour ces cristaux, le temps de relaxation

*) Ce système de particules possédant un spin présente la particularité de ne pas avoir de degrés de liberté spatiaux.

**) Voir Purcell E. M., Pound R. V. The Physical Review, 81, 1951, p. 279. Pour les détails sur l'interprétation du travail de Purcell et Pound et la discussion générale de la question concernant les températures négatives, voir l'article de D. G. Powles Negative Absolute Temperatures and Rotating Temperatures. Contempory Physics, 1963, 4 (5), p. 338 et l'article de Stroïtsky G. V.: Tropinine V. N. [9].

spin-réseau τ_1 à la température ordinaire est de l'ordre de 5 mn, et le temps τ_2 de relaxation spin-spin est approximativement égal à la période de la précession de Larmor du moment magnétique nucléaire dans un champ magnétique extérieur, dont la valeur est inférieure à 10^{-5} s.

Dans un champ magnétique extérieur l'énergie du système de spins nucléaires tend vers une limite supérieure lorsque $T \to \infty$.

Ainsi, le système de spins nucléaires de LiF placé dans un champ magnétique satisfait à toutes les conditions d'existence de systèmes en équilibre à température absolue négative. Purcell et Pound ont fait passer ce système de l'état à température positive à l'état à température négative en dirigeant l'intensité du champ magnétique extérieur dans le sens opposé aux moments magnétiques nucléaires.

Actuellement, la « mise » à l'état à température absolue négative d'un système de spins s'obtient à l'aide d'une impulsion haute fréquence qui fait tourner de 180° le moment magnétique macroscopique en agissant sur l'échantillon pendant un intervalle de temps Δt, comparable à τ_2. Ainsi, le processus de passage du système des températures thermodynamiques positives aux températures négatives est *en principe* un processus *hors d'équilibre*, parce que la variation du paramètre externe (intensité du champ) qui provoque un tel passage se produit pendant un temps comparable au temps de relaxation τ_2. Il est évident que pour des systèmes inhabituels sont possibles des cas où certains états réalisables à partir d'un état donné par une transformation non statistique ne le sont pas par une transformation quasi statistique.

Si les états d'équilibre à inversion de population des niveaux énergétiques et donc à température absolue négative ne peuvent être obtenus que dans le cas des systèmes inhabituels, qui sont représentés uniquement par des systèmes de spins, les états hors d'équilibre stationnaires à inversion de population peuvent être réalisés aussi dans des systèmes habituels au moyen d'un « pompage » continu. Cela se produit dans des installations amplificatrices telles que les masers. Bien souvent, en parlant de l'inversion de population des niveaux énergétiques, on utilise la notion de température absolue négative, mais ce n'est qu'une notion terminologique conventionnelle parce que l'inversion de population ne signifie pas encore un état à température absolue négative. Il faut que le système soit à l'état d'équilibre à inversion de population des niveaux comme c'est le cas pour les systèmes de spins.

§ 32. Systèmes aux températures négatives

Les systèmes aux températures absolues négatives présentent toute une série de propriétés spécifiques dont sont dépourvus les systèmes habituels. Pour mettre en évidence ces propriétés, énon-

çons d'abord, en nous appuyant sur l'expérience, les lois fondamentales de la thermodynamique de tels systèmes.

1. Les notions thermodynamiques de « travail », de « chaleur », de « quantité de chaleur », de « corps plus chaud » utilisées lors de l'analyse des états à température négative ont le même sens que dans le cas des états à température absolue positive. Cela signifie que l'énoncé du premier principe de la thermodynamique pour les systèmes à température absolue négative reste inchangé

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W.$$

Il en est de même pour le second principe de la thermodynamique énoncé sous la forme de la loi établissant l'existence et la croissance de l'entropie, mais les autres énoncés de ce principe se trouvent modifiés. Choisissons comme point de départ une expression du second principe qui résulte directement de l'expérience sur la transformation de chaleur en travail et de travail en chaleur.

Nous avons vu au chapitre 3 que le second principe de la thermodynamique, premièrement, établit une loi générale de la transformation de chaleur en travail et, deuxièmement, exprime des lois spécifiques pour les systèmes tant habituels qu'inhabituels. La loi générale de la transformation de chaleur en travail réside, pour les deux types de systèmes, en ce que lors d'une telle transformation, qui s'effectue par un processus cyclique fermé, une partie de la chaleur est obligatoirement cédée par le fluide moteur à d'autres corps. Ce premier élément de la compensation, qui coïncide dans le cas des systèmes habituels avec le deuxième élément de la compensation (changement de l'état thermodynamique des autres corps), conduit à l'existence de l'entropie pour un système à l'état d'équilibre (v. § 13). Il s'ensuit que le second principe dans l'énoncé de Carathéodory restera inchangé : *au voisinage de chaque état de tout système thermiquement homogène il existe des états qu'il est impossible d'atteindre par voie adiabatique à partir de l'état donné.* Cela signifie que pour tout système en équilibre se trouvant dans l'état à température absolue négative il existe (comme pour les systèmes habituels) une entropie en tant que fonction d'état de ce système

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}. \tag{7.3}$$

On sait que dans le cas des systèmes habituels la loi spécifique de la transformation de chaleur en travail et de travail en chaleur consiste en ce que la conversion de la chaleur en travail dans une transformation cyclique fermée entraîne un changement de l'état thermodynamique d'autres corps, alors que la conversion de travail en chaleur n'est pas liée à un tel changement :

$$\underrightarrow{Q > W} \quad \text{et} \quad \underrightarrow{W = Q}. \tag{7.4}$$

Comme le montrent les expériences *), dans le cas des systèmes inhabituels lorsqu'ils sont à l'état de $T < 0$ K, la loi spécifique de la transformation de chaleur en travail et de la transformation inverse consiste en ce que la chaleur se transforme en travail sans aucun changement des corps extérieurs, alors qu'il est impossible de transformer le travail en chaleur sans quelque autre changement simultané des corps extérieurs **):

$$\underrightarrow{Q = W} \quad \text{et} \quad \underrightarrow{W > Q}. \tag{7.5}$$

Cela permet d'énoncer le second principe pour les systèmes inhabituels à $T < 0$ K sous la forme suivante: *le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible et cette assertion admet l'inversion.*

Cela signifie que dans une transformation cyclique fermée à $T < 0$ K il est impossible de transformer sans compensation ni la chaleur en travail (on a en vue le premier élément de la compensation) ni le travail en chaleur (on a en vue le deuxième élément de la compensation).

Ainsi, pour tous les systèmes (habituels et inhabituels) on peut partir de l'énoncé suivant du second principe: *le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible, cette assertion admettant l'inversion dans le cas des systèmes inhabituels à* $T < 0$ K *et non dans le cas des systèmes habituels.*

Les notions de « transformation réversible » et de « transformation irréversible » sont définies dans le cas des températures absolues négatives suivant que les transformations inverses sont liées ou non à la transformation non compensée du travail en chaleur. C'est ainsi que la transformation faisant passer le système d'un état *1* à un état *2* est dite *réversible* si le passage inverse de *2* à *1* n'est pas lié à la transformation non compensée du travail en chaleur; la transformation faisant passer le système de *1* à *2* est dite *irréversible* si le passage inverse de *2* à *1* est lié à la transformation non compensée du travail en chaleur.

Les définitions des transformations en équilibre et hors d'équilibre restent inchangées.

A partir des relations (3.1) ou (7.4) on obtient pour les transformations hors d'équilibre $T\,\mathrm{d}S > \mathrm{d}U + \delta W$ dans le cas des systèmes habituels (v. § 16) et

$$\mathrm{d}S > 0 \tag{7.6}$$

dans le cas d'un système adiabatiquement isolé.

*) Nous voulons parler des expériences portant sur la résonance magnétique nucléaire qui ne sont pas exposées ici.

**) Les transformations de la chaleur en travail et du travail en chaleur sont donc complémentaires: lorsque l'une d'elles est possible sans changement dans d'autres corps, l'autre est impossible et inversement.

D'une manière analogue, à partir des relations (7.5) exprimant le second principe de la thermodynamique pour les systèmes inhabituels à $T < 0$ K, on peut déduire une expression analytique de cette loi pour les transformations hors d'équilibre dans de tels systèmes. A cet effet, considérons deux états d'équilibre voisins *1* et *2* d'un certain système inhabituel (à des températures absolues négatives). Supposons que lors du passage hors d'équilibre de *1* à *2* (v. fig. 9) le système reçoit une quantité de chaleur $\delta Q_{\text{h.é}}$ et effectue un travail. Alors, on peut écrire suivant le premier principe

$$\delta Q_{\text{h.é}} = \mathrm{d}U + \delta W_{\text{h.é}}. \tag{7.7}$$

Si le passage du système de l'état *1* à l'état *2* s'effectue par une transformation équilibrée, la quantité de chaleur que le système reçoit du même thermostat est δQ et le travail accompli δW, si bien que

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W. \tag{7.8}$$

En soustrayant l'équation (7.8) de (7.7), on obtient

$$\delta Q_{\text{h.é}} - \delta Q = \delta W_{\text{h.é}} - \delta W \equiv R. \tag{7.9}$$

On a $R \neq 0$, sinon cela signifierait que la transformation *1-2* irréversible serait réalisable en sens inverse sans compensation. La valeur $R \nless 0$, car dans le cas contraire cela signifierait que le travail extérieur pendant le cycle serait dépensé pour l'échauffement du thermostat sans aucun changement d'autres corps, ce qui est impossible [v. (7.5)]. La valeur de R peut être plus grande que zéro parce que cela correspond au travail dépensé pendant le cycle aux frais de la chaleur du thermostat, ce qui est possible [v. (7.5)]. Ainsi,

$$\delta Q_{\text{h.é}} > \delta Q \quad \text{et} \quad \delta W_{\text{h.é}} > \delta W,$$

et comme $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$, on a

$$T\,\mathrm{d}S < \delta Q_{\text{h.é}}.$$

Pour des transformations adiabatiques hors d'équilibre lorsque $\delta Q_{\text{h.é}} = 0$, on obtient ($T < 0$ K)

$$\mathrm{d}S > 0,$$

ce qui exprime la loi de la croissance de l'entropie dans les transformations en équilibre des systèmes à température négative. De ce qui précède nous pouvons conclure que la loi sur l'existence et la croissance de l'entropie (second principe de la thermodynamique) est observée tant pour les systèmes habituels que pour les systèmes inhabituels.

L'équation et l'inégalité fondamentales de la thermodynamique pour les systèmes aux températures absolues négatives sont de la

forme

$$T\,\mathrm{d}S \leqslant \mathrm{d}U + \delta W, \tag{7.10}$$

où l'égalité se rapporte aux transformations en équilibre et l'inégalité, aux transformations hors d'équilibre.

Les diverses affirmations du troisième principe de la thermodynamique restent inchangées pour des températures absolues négatives si par zéro absolu on entend 0 K de température tant positive que négative. Les températures de + 0 K et —0 K correspondent à des états physiques tout à fait différents. Dans le premier cas le système est à l'état d'énergie minimale possible, et dans le second, à l'état d'énergie maximale possible. Le système ne peut pas être plus froid que +0 K parce qu'il ne peut plus céder de l'énergie. Il ne peut pas non plus être plus chaud que —0 K parce qu'il ne peut plus absorber de l'énergie. L'impossibilité d'atteindre le zéro absolu s'énonce sous la forme suivante: *il est impossible de refroidir tout système jusqu'à* +0 K *ou de réchauffer tout système à* —0 K *à l'aide d'une procédure quelconque, aussi idéalisée que l'on veut par un nombre fini d'opérations.*

La capacité calorifique spécifique s'annule tant à +0 K qu'à —0 K. La cause physique en est que tant à +0 K qu'à —0 K tous les éléments du système finissent par occuper des états d'énergie minimale ou maximale, de sorte que la chaleur ne peut plus ni être enlevée, ni être absorbée. A la température $T = \pm\infty$ (ces deux températures sont physiquement identiques parce qu'elles correspondent aux mêmes valeurs de toutes les grandeurs thermodynamiques) la capacité calorifique spécifique s'annule aussi mais pour une autre cause: à mesure que l'on s'approche de la température $T = \pm\infty$, les variations de température du système sont grandes pour de petites variations de son énergie interne. (C'est l'approchement de la capacité calorifique du zéro, dans ce domaine, qui permet de porter le système à une température infinie par la dépense d'une énergie finie.)

Examinons maintenant quelques propriétés que présentent les systèmes dans des états à température absolue négative.

1. Il résulte de l'équation (7.3) que lorsqu'une quantité de chaleur ($\delta Q > 0$) est fournie au système, son entropie n'augmente pas, comme dans le cas des températures absolues positives, mais diminue: le système passe à un état plus ordonné.

2. En faisant usage de l'équation fondamentale de la thermodynamique (7.10), on peut établir dans quel sens est transmise la chaleur lorsque deux corps à températures différentes sont mis en contact thermique.

Soient deux corps aux températures négatives T_1 et T_2. Supposons qu'une quantité de chaleur δQ passe du premier corps au second lorsque ces corps sont mis en contact thermique. Alors, le processus de transfert de chaleur pour une différence de température finie étant

irréversible, on a

$$-\frac{\delta Q}{T_1}+\frac{\delta Q}{T_2}>0,$$

d'où $T_1 > T_2$. Par conséquent, suivant l'échelle de températures (7.2), la chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid. [Nous disons que le premier corps est plus chaud que le second si une certaine énergie doit être fournie à ce dernier (sans changement des paramètres externes) pour qu'après la mise en contact thermique il soit en équilibre avec le premier corps.]

Il est aussi facile de s'assurer que lorsque deux corps à des températures de signes opposés sont mis en contact, la chaleur passe du corps à température négative au corps à température positive, c'est-à-dire toujours du corps chaud au corps froid.

3. A température thermodynamique négative, il est possible de réaliser diverses transformations cycliques pareilles au cycle de Carnot.

Soient, comme à l'habitude, T_1 la température de la source chaude et T_2, la température de la source froide. Alors le rendement du cycle de Carnot s'exprime par

$$\eta = 1 - T_2/T_1.$$

Comme la température de la source chaude est plus élevée que celle de la source froide, on a $T_1 > T_2$, $|T_2| > |T_1|$, $T_2/T_1 > 1$ et donc $\eta < 0$. Cela signifie que pour enlever de la chaleur à la source chaude et la transférer à la source froide à une température absolue négative il est nécessaire d'effectuer un travail. Dans ce cas, suivant le premier principe, la quantité de chaleur fournie à la source froide est plus grande que la chaleur enlevée à la source chaude pour effectuer le travail. Lorsqu'un tel moteur fonctionne en sens opposé, c'est-à-dire en machine frigorifique, il effectue un travail lors du transfert de la chaleur de la source froide à la source chaude. Si à l'aide du contact thermique entre les deux corps on permet ensuite à la chaleur de passer de la source chaude à la source froide, on obtient un moteur à fonctionnement périodique qui produit du travail aux dépens de la chaleur d'une seule source (froide!) sans provoquer aucun changement dans le milieu extérieur. On voit que dans le domaine des températures absolues négatives il est possible de réaliser le moteur perpétuel de seconde espèce de Thomson-Planck.

Le rendement du cycle de Carnot décrit entre deux températures négatives est inférieur à l'unité, de même que dans le domaine des températures positives. Cela signifie qu'aux températures tant positives que négatives, la chaleur absorbée par les moteurs thermiques est plus grande que le travail qu'ils fournissent.

Un cycle de Carnot (réversible) décrit entre deux températures de signes opposés est impossible à réaliser. Le fait est qu'à l'aide de

la magnétisation adiabatique équilibrée d'un système de spins on peut élever autant que l'on veut la température dans l'échelle de températures positives, mais on ne peut pas la faire passer aux valeurs négatives. Une affirmation analogue est également vraie si l'état initial est à température négative. Le passage d'un système des températures positives aux températures négatives ne peut être réalisé que par une transformation non statique (v. § 31).

4. Une démagnétisation adiabatique à température négative d'un système de spins provoque son échauffement et non son refroidissement comme dans le cas des températures positives.

5. La facilité avec laquelle la chaleur se transforme en travail a permis des applications pratiques importantes des systèmes aux températures négatives.

Aux températures négatives, la plupart des résistances électriques ont une valeur négative, si bien qu'à de telles températures les systèmes sont des amplificateurs: une onde électromagnétique ayant traversé un système à la température négative subit une amplification et non une absorption. Ce phénomène s'observe aussi dans les systèmes habituels à une température conventionnellement négative, ce qui est utilisé dans les dispositifs amplificateurs tels que les masers et les lasers.

§ 33. Conditions de stabilité des systèmes aux températures négatives

Examinons, avant de clore ce chapitre, les conditions de stabilité des états d'un système à température négative.

A cet effet, partons de l'inégalité fondamentale (7.10) pour les systèmes aux températures négatives. Pour des processus non statiques dans de tels systèmes l'inégalité (7.10) donne

$$T\,\mathrm{d}S < \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V, \qquad (7.11)$$

d'où il résulte que dans des systèmes isolés ($U = \mathrm{C^{te}}$, $V = \mathrm{C^{te}}$) à $T < 0$ K l'état d'équilibre est atteint lorsque leur entropie est maximale.

Ainsi, de même qu'à température positive, la condition d'équilibre générale d'un système isolé à température négative est que son entropie soit maximale:

$$\Delta S < 0 \quad \text{ou} \quad \delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0$$

Pour établir la condition d'équilibre générale à $T < 0$ K d'un système placé dans une enceinte thermostatée à volume constant ou à pression constante, passons dans l'inégalité (7.11) à des variables indépendantes correspondantes. Il vient

$$\mathrm{d}F > -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V, \qquad (7.12)$$

$$\mathrm{d}\Phi > -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p. \qquad (7.13)$$

De l'inégalité (7.12) il apparaît que lorsque le système à $T < 0$ K subit des transformations hors d'équilibre isothermes et isochores à la fois, son énergie de Helmholtz évolue en croissant et atteint sa valeur maximale à l'état d'équilibre. La condition d'équilibre générale peut s'écrire dans ce cas sous la forme

$$\Delta F < 0 \quad \text{ou} \quad \delta F = 0, \quad \delta^2 F < 0.$$

D'une manière analogue, on tire de l'inégalité (7.13) la condition d'équilibre générale pour un système placé dans une enceinte thermostatée ($T < 0$ K) à pression constante:

$$\Delta \Phi < 0 \quad \text{ou} \quad \delta \Phi = 0, \quad \delta^2 \Phi < 0.$$

Les conditions concrètes d'équilibre stable d'un tel système se déterminent soit par la condition générale $\Delta\Phi < 0$, soit par la condition $\delta^2\Phi < 0$. Pour $\Delta\Phi < 0$ on trouve pareillement à la formule (6.16) $\Delta T\, \Delta S - \Delta p\, \Delta V < 0$, d'où $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} < 0$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$

$$C_V > 0 \quad \text{et} \quad (\partial p/\partial V)_T > 0, \tag{7.14}$$

ainsi que $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} < 0$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0$ ou

$$C_p > 0 \quad \text{et} \quad (\partial p/\partial V)_S > 0. \tag{7.15}$$

Ainsi, les conditions de stabilité des états d'équilibre des systèmes aux températures négatives s'expriment par les inégalités (7.14) ou (7.15).

PROBLÈMES

7.1. La température d'un corps $T_1 = 100$ K et d'un autre corps $T_2 = -100$ K. Quelle est la différence de température $T_2 - T_1$?

7.2. Construire les courbes de variation de l'énergie interne en fonction de l'entropie pour les systèmes habituels et inhabituels.

CHAPITRE 8

THERMODYNAMIQUE RELATIVISTE

Les grandeurs thermodynamiques et les équations de la thermodynamique classique sont établies pour des corps se trouvant au repos dans leur propre système de référence. Nous nous proposons dans ce chapitre de trouver les transformations relativistes que subissent ces grandeurs lors du passage à un système de référence en mouvement pour obtenir les équations de la thermodynamique relativiste.

●

§ 34. Température relativiste

La généralisation de la thermodynamique au cas relativiste a été faite pour la première fois en 1907 par Planck. Il a émis l'hypothèse que les équations des premier et second principes de la thermodynamique conservent leur forme dans tous les référentiels d'inertie, et ayant établi l'invariance de l'entropie, il a trouvé une seule et même loi relativiste de la transformation de la température T et de la quantité de chaleur Q lors du mouvement des corps avec une vitesse v (v. § 38):

$$T = T^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}, \quad Q = Q^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}, \qquad (8.1)$$

où $T^{(0)}$ est la température propre, c'est-à-dire la température dans le référentiel $K^{(0)}$ dans lequel le corps est au repos; $\beta = v/c$; c est la vitesse de la lumière.

Ainsi, d'après Planck, le corps est plus froid dans un référentiel en mouvement K et respectivement la quantité de chaleur Q est plus petite que la quantité de chaleur $Q^{(0)}$ dans le référentiel propre $K^{(0)}$. Cette même année, Einstein a obtenu les mêmes résultats que Planck mais par une autre voie. Pendant plus d'un demi-siècle les transformations (8.1) n'ont soulevé aucune objection de la part des physiciens et se répétaient dans toutes les monographies et ouvrages d'enseignement. Ce n'est que 60 ans après qu'une discussion animée s'est engagée au sujet de la conclusion de Planck. Elle a été provoquée par un article du physicien allemand Hott publié en 1963. En partant, de même que Planck, de l'invariance de la forme des équations

des premier et second principes de la thermodynamique, Hott a obtenu dans cet article des transformations pour T et Q inverses à celles trouvées par Planck. Suivant Hott, dans un système de référence en mouvement le corps est plus chaud, et la quantité de chaleur est plus grande (v. § 38):

$$T = T^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}, \quad Q = Q^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}. \tag{8.2}$$

La différence entre les transformations (8.2) et (8.1) tient à ce que dans un référentiel en mouvement la division de l'énergie transmise au corps en travail et en chaleur n'est plus univoque. A la différence de Planck, Hott a adopté dans son article une autre expression pour le travail.

Lorsqu'on fournit une quantité de chaleur à un corps, on lui transmet en même temps la masse liée à cette chaleur, de sorte que dans un référentiel en mouvement l'impulsion du corps subit une variation. Comme la force est égale à la dérivée de l'impulsion par rapport au temps, cela signifie que dans un référentiel en mouvement le corps reçoit un travail qui a été précisément pris en compte par Planck. Quant à Hott, il a considéré ce travail tout simplement comme une partie de la chaleur transmise au corps.

Puisque le travail déterminé par Planck est pris en compte d'une manière ou d'une autre dans les deux cas, il n'y a aucune différence physique entre les deux formalismes lorsqu'on les applique à l'analyse des processus et de ce fait il n'existe pas d'expérience qui pourrait indiquer laquelle des thermodynamiques est correcte: celle de Planck ou celle de Hott.

Mais il est à noter qu'après la publication de l'article de Hott on a vu apparaître un très grand nombre de travaux dans lesquels on justifiait soit les transformations (8.1) de Planck, soit les transformations (8.2) de Hott. Jusqu'à présent il n'existe pas encore de théorie communément admise de la thermodynamique relativiste.

L'une des causes est que de par elle-même la théorie de la relativité ne conduit pas à une notion univoque de température rapportée à un référentiel en mouvement. Actuellement ce fait paraît évident. En effet, on sait que la température se détermine par la valeur d'un paramètre extensif quelconque de telle ou telle substance thermométrique (par la longueur de la colonne de liquide dans un thermomètre, par l'état d'aimantation d'un corps magnétique, etc.).

Dans la théorie de la relativité, lorsqu'on passe d'un référentiel d'inertie à un autre, la longueur varie suivant la loi

$$l = l^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}\,(l \parallel v) \quad \text{et} \quad l = l^{(0)}\,(l \perp v).$$

C'est pourquoi, si l'on détermine la température T d'un corps en mouvement à l'aide d'un thermomètre à mercure par exemple, mis en contact thermique avec le corps, la température du corps

par rapport au référentiel K sera

$$T = T^{(0)} \sqrt{1-\beta^2} \, (l \parallel v), \tag{8.3}$$

si le thermomètre est placé dans la direction de mouvement, ou

$$T = T^{(0)} \, (l \perp v), \tag{8.4}$$

s'il est placé perpendiculairement à cette direction.

Si l'on détermine la température d'un corps par l'aimantation J de la substance thermométrique, qui se transforme dans le cas relativiste suivant la loi

$$J = J^{(0)} \, (J \parallel v) \quad \text{et} \quad J = J^{(0)}/\sqrt{1-\beta} \, (J \perp v),$$

on obtient deux formules également valables

$$T = T^{(0)} \tag{8.5}$$

et

$$T = T^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}. \tag{8.6}$$

La notion de température relativiste exige donc une définition supplémentaire qui doit être, conformément au principe méthodologique de la simplicité, la plus générale, la plus simple et pratiquement la plus commode.

Comme il ressort des expressions (8.3) à (8.6), la température relativiste dépend dans le cas général du choix du paramètre extensif de la substance thermométrique *). Mais il existe des transformations (8.4) et (8.5) qui donnent une seule et même température du corps en mouvement quelle que soit la nature de ce paramètre.

Adoptons cette définition de la température relativiste qui est la même pour tous les paramètres extensifs :

$$T = T^{(0)}. \tag{8.7}$$

En d'autres termes, définissons la température relativiste comme un invariant pour la transformation de Lorentz, ce qui n'est pas lié à l'hypothèse de l'invariance des équations des premier et second principes de la thermodynamique. Une telle définition est d'autant plus commode que les températures des transitions de phase restent des propriétés internes des substances comme en thermodynamique classique. C'est pourquoi l'échelle de températures peut être déterminée par la variation de la température d'ébullition des systèmes binaires par exemple (à pression donnée) en fonction de la concentration. Comme la pression et la concentration sont invariantes par rapport à la transformation de Lorentz, cette convention définit une température invariante pour la transformation de Lorentz.

---

*) De même qu'en thermodynamique classique la température empirique dépend du choix de la substance thermométrique.

Une telle construction de la thermodynamique des systèmes en mouvement est appelée *thermodynamique relativiste à température invariante.*

§ 35. Enthalpie invariante

La définition de la température relativiste constitue un premier pas dans la voie de la généralisation relativiste de la thermodynamique. Un second pas, plus important, dans cette généralisation consiste à choisir le potentiel thermodynamique le plus naturel pour le système relativiste.

On sait qu'en connaissant un potentiel thermodynamique quelconque du système on peut en déduire toutes les propriétés thermodynamiques. Si l'on choisit comme variables indépendantes uniquement les paramètres extensifs (entropie, volume, etc.), le potentiel correspondant sera l'énergie interne

$$U^{(0)} = U^{(0)} (S^{(0)}, V^{(0)}, N),$$

où N est le nombre de particules ou d'autres paramètres extensifs outre les susmentionnés.

Si au lieu du volume $V^{(0)}$ on choisit comme variable indépendante la pression $p^{(0)}$, qui est une grandeur intensive conjuguée du volume, le potentiel thermodynamique sera l'enthalpie $H^{(0)} = U^{(0)} + p^{(0)}V^{(0)}$:

$$H^{(0)} = H^{(0)} (S^{(0)}, p^{(0)}, N). \tag{8.8}$$

D'une manière analogue, $S^{(0)}$ peut être remplacée par $T^{(0)}$, si bien que le potentiel thermodynamique correspondant sera l'énergie de Helmholtz $F^{(0)} = U^{(0)} - T^{(0)}S^{(0)}$:

$$F^{(0)} = F^{(0)} (T^{(0)}, V^{(0)}, N).$$

H. Callen et G. Horwitz [10] ont montré que pour la généralisation relativiste de la thermodynamique il est plus naturel de partir de l'expression de l'enthalpie. En effet, comme il résulte de la théorie de la relativité, toutes les variables indépendantes qui entrent dans l'expression (8.8) sont dans ce cas des invariants dans la transformation de Lorentz, alors que les variables indépendantes intervenant dans les expressions des autres potentiels thermodynamiques sont régies par des lois de la transformation soit différentes, soit inconnues. En outre, la pression choisie comme variable indépendante est une grandeur plus appropriée que le volume. En thermodynamique classique on peut enfermer le système dans une enceinte à parois rigides, mais dans le cadre de la théorie de la relativité le concept lui-même de corps solide ou de parois absolument rigides est inacceptable: un corps absolument rigide transmettrait les signaux avec une vitesse infinie parce que le mouvement communiqué à un point du corps provoquerait immédiatement le mouvement de tous les autres points du corps.

A la différence de la thermodynamique classique, en thermodynamique relativiste les parois influent sur le système. Ainsi, le choix de la pression comme une variable indépendante préférentielle et, corrélativement, de l'enthalpie comme potentiel thermodynamique naturel est propre à la théorie de la relativité. Généralisons l'expression (8.8) au cas de systèmes en mouvement.

Suivant la théorie de la relativité, pour des coordonnées réelles $x_0 = ct$, $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, les transformations des composantes du quadrivecteur A (A_0, A_1, A_2, A_3) sont de la forme

$$A_0 = \frac{A_0^{(0)} + \beta A_1^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad A_1 = \frac{A_1^{(0)} + \beta A_0^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad A_2 = A_2^{(0)}, \quad A_3 = A_3^{(0)}. \quad (8.9)$$

Le volume V, la pression p, l'impulsion g et l'énergie interne U d'un système limité dans un certain récipient se transforment au moyen des formules

$$V = V^{(0)} \sqrt{1-\beta^2}, \quad p = p^{(0)},$$
$$g = \frac{v\,(U^{(0)} + p^{(0)}V^{(0)})}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}, \quad U = \frac{U^{(0)} + \beta^2 p^{(0)}V^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (8.10)$$

Le passage du corps du référentiel $K^{(0)}$ au référentiel K peut être effectué sans communiquer la chaleur (adiabatiquement) et donc sans variation d'entropie. Ainsi, l'entropie est un invariant pour les transformations de Lorentz:

$$S = S^{(0)}. \quad (8.11)$$

Ce résultat découle immédiatement aussi de l'expression statistique de l'entropie $S = k \ln W$, suivant laquelle l'entropie de l'état macroscopique d'un système se détermine par le nombre d'états microscopiques qui le réalisent, alors que le nombre d'états, de même que le nombre N de particules, est indépendant de la vitesse du corps et reste donc inchangé dans les transformations de Lorentz.

Si les grandeurs S, p et N invariantes vis-à-vis des transformations de Lorentz sont choisies comme variables indépendantes, le potentiel thermodynamique correspondant à ces variables, c'est-à-dire l'enthalpie (8.8), est elle aussi un invariant par rapport ou pour les transformations de Lorentz.

Dans le système de référence propre l'enthalpie est $H^{(0)} = U^{(0)} + p^{(0)}V^{(0)}$. Pour obtenir l'expression de l'enthalpie d'un corps en mouvement, partons des considérations suivantes. La théorie de la relativité nous apprend que l'énergie et l'impulsion d'un système isolé forment un quadrivecteur $(U/c, g_x, g_y, g_z)$. Quant à l'énergie et l'impulsion d'un système enfermé dans un récipient [v. (8.9)], elles ne forment pas de quadrivecteur. Cela tient à ce que de par lui-même un système contenu dans un récipient n'est pas isolé parce qu'il est soumis à la force de pression de la part des parois

du récipient. Suivant les formules (8.10) ce sont l'enthalpie et l'impulsion qui forment un quadrivecteur pour un tel système:

$$\mathscr{K} = \left\{ \frac{U + pV}{c}, (g_x, g_y, g_z) \right\}. \tag{8.12}$$

Dans le référentiel propre, l'enthalpie (multipliée par c) représente la composante zéro du quadrivecteur impulsion-enthalpie $\mathscr{K}^{(0)} = \left\{ \frac{U^{(0)} + p^{(0)}V^{(0)}}{c}, 0, 0, 0 \right\}$. Cela permet d'identifier l'enthalpie H d'un corps en mouvement à la fonction invariante du quadrivecteur $\mathscr{K}$:

$$H = c\,|\mathscr{K}| = \sqrt{(U + pV)^2 - c^2g^2}. \tag{8.13}$$

En vertu de (8.8) cette forme de l'expression de l'enthalpie sera la même dans tous les référentiels d'inertie.

Comme la connaissance d'un potentiel thermodynamique d'un système permet de déterminer toutes ses propriétés thermodynamiques, l'établissement de l'expression (8.13) pour l'enthalpie invariante termine en principe la construction de la thermodynamique relativiste. Maintenant il ne reste qu'à obtenir l'équation fondamentale de la thermodynamique relativiste et à déterminer toutes les conséquences thermodynamiques qui découlent des relations (8.8) et (8.13).

§ 36. Equation fondamentale de la thermodynamique relativiste

Etant des invariants par rapport aux transformations de Lorentz, les paramètres intensifs T, p et autres s'expriment par les mêmes relations qu'en thermodynamique non relativiste:

$$T = (\partial H/\partial S)_{p,N}, \tag{8.14}$$

$$\mu = (\partial H/\partial N)_{S,p}, \tag{8.15}$$

puisque

$$(\partial H/\partial S)_{p,N} = (\partial H^{(0)}/\partial S^{(0)})_{p^{(0)},N} = T^{(0)} = T,$$

$$(\partial H/\partial N)_{S,p} = (\partial H^{(0)}/\partial N)_{S^{(0)},p^{(0)}} = \mu^{(0)} = \mu.$$

Par contre, les paramètres extensifs ne peuvent pas être définis en thermodynamique relativiste par les mêmes relations qu'en thermodynamique classique. En effet, comme $V = V^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}$, il vient:

$$V^{(0)} = \left(\frac{\partial H^{(0)}}{\partial p^{(0)}}\right)_{S^{(0)},\,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\,N} = \frac{V}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{8.16}$$

Ainsi, la différentielle de l'enthalpie d'un corps en mouvement est de la forme

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + \frac{V}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\mathrm{d}p + \mu\,\mathrm{d}N. \tag{8.17}$$

Cette équation différentielle de l'enthalpie invariante est l'*équation fondamentale de la thermodynamique relativiste.*

L'équation (8.17) peut être ramenée, à l'aide de la transformation de Legendre, à d'autres variables indépendantes, par exemple S, V, N. Alors, en soustrayant des deux membres de l'équation (8.17) la différentielle d $(pV/\sqrt{1-\beta^2})$, on obtient

$$\mathrm{d}\left(H-\frac{pV}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)=T\,\mathrm{d}S-p\mathrm{d}\left(\frac{V}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)+\mu\,\mathrm{d}N. \qquad (8.18)$$

Le premier membre de cette équation est la différentielle de l'invariant par rapport à la transformation de Lorentz, qui est égal dans le référentiel propre à l'énergie interne $U^{(0)}$:

$$H-\frac{pV}{\sqrt{1-\beta^2}}=H^{(0)}-p^{(0)}V^{(0)}=U^{(0)}.$$

Ainsi, lorsque les variables indépendantes sont S, V et N, l'équation fondamentale de la thermodynamique relativiste détermine $U^{(0)}(S, V, N)$ et non pas $U(S, V, N)$. D'une manière analogue, pour des variables indépendantes T, V, N, l'équation fondamentale détermine $F^{(0)}(T, V, N)$ au lieu de $F(T, V, N)$. Cela signifie que pour un système relativiste ce n'est pas son énergie interne mais son enthalpie qui constitue un potentiel thermodynamique naturel.

En faisant usage de l'équation fondamentale (8.17) de la thermodynamique relativiste, on peut résoudre tout problème concernant la thermodynamique des systèmes en mouvement.

§ 37. Travail relativiste. Quantité de chaleur relativiste

Dans le référentiel propre, le travail élémentaire effectué par un système thermodynamique est égal à $p\,\mathrm{d}V^{(0)}$. Pour calculer le travail du système dans un référentiel en mouvement, partons de la formule (8.10) de l'énergie interne en supposant que le système thermodynamique n'effectue que du travail, si bien que $\delta W=-\mathrm{d}U$ et $\mathrm{d}U^{(0)}=-p\,\mathrm{d}V^{(0)}$. Alors il vient

$$\delta W=-\mathrm{d}U=-\frac{\mathrm{d}U^{(0)}+\mathrm{d}\,(\beta^2 pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}}=\frac{p\,\mathrm{d}V^{(0)}-\mathrm{d}\,(\beta^2 pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

ce qui permet d'obtenir finalement l'expression suivante pour le travail du système thermodynamique dans un référentiel en mouvement:

$$\delta W=p\,\mathrm{d}V-\frac{\beta^2 V\,\mathrm{d}p}{1-\beta^2}. \qquad (8.19)$$

Si l'énergie d'un système thermodynamique varie non seulement par suite du travail accompli mais également par suite de la chaleur

reçue, on a $dU = \delta Q - \delta W$, $dU^{(0)} = \delta Q^{(0)} - p\, dV^{(0)}$ et en utilisant les relations (8.10) et (8.19), on trouve

$$\delta Q = dU + \delta W = \frac{dU^{(0)} + d\,(\beta^2 p V^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}} + \delta W =$$

$$= \frac{\delta Q^{(0)} - p\, dV^{(0)} + d\,(\beta^2 p V^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}} + \delta W = \frac{\delta Q^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Ainsi, on obtient pour la quantité de chaleur relativiste l'expression suivante:

$$\delta Q = \frac{\delta Q^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{8.20}$$

c'est-à-dire la même que celle obtenue par Hott (8.2).

Comme le montre la formule (8.19), l'expression donnant le travail du système thermodynamique dans un référentiel en mouvement contient en plus d'un terme en $p dV$ encore un terme en dp.

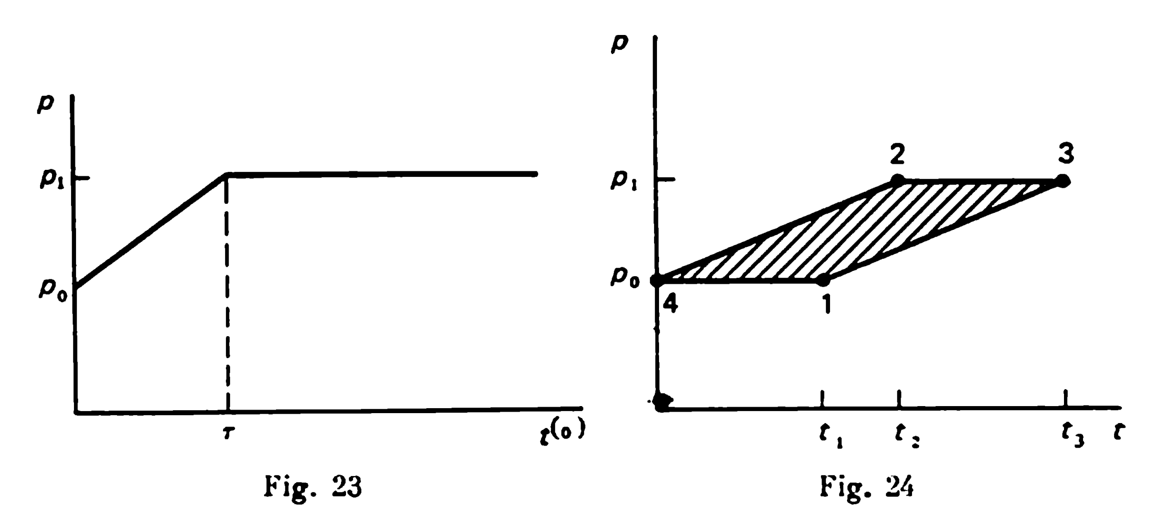


Fig. 23 Fig. 24

Une telle contribution additionnelle au travail relativiste est due au caractère relatif de la simultanéité. Pour nous en assurer, considérons un système contenu dans un cylindre fermé (de longueur l et de section s) coaxial avec la direction de mouvement. Supposons que ce système subisse une transformation qui fait croître la pression de p_0 à p_1. Dans le référentiel propre, cette transformation est décrite par le graphique de la figure 23. Dans un référentiel en mouvement la pression sur la paroi avant *1*, *2* et sur la paroi arrière *3*, *4* commence à augmenter à des instants différents et la pression finale est atteinte également à des instants différents (fig. 24):

$$t_1 = \frac{vl^{(0)}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}, \quad t_2 = \frac{\tau}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad t_3 = \frac{\tau + vl^{(0)}/c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Le travail effectué sur le système par la paroi arrière n'est donc pas égal au travail effectué par le système sur la paroi avant. L'éner-

gie transmise au système par suite de la relativité de la simultanéité se mesure par l'aire de la surface hachurée de la figure 24 multipliée par sv. Il est facile de voir que ce travail additionnel conduit à une augmentation de l'énergie interne du système, égale au terme soustrait de l'expression (8.19):

$$(p_1 - p_0)\, sv \frac{vl^{(0)}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{\beta^2 V^{(0)}\, dp}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{\beta^2 V\, dp}{1-\beta^2}\,, \tag{8.21}$$

où $p_1 s = F_1$ est la force de pression; $p_1 svvl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$, le travail accompli par cette force sur le déplacement $vvl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$ du corps pendant le temps $vl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$ de retard relativiste de variation de la pression sur la paroi avant par rapport à sa variation sur la paroi arrière.

Il importe de noter que par suite de la relativité de la simultanéité les parois qui limitent le système ont une influence non triviale sur le système. En effet, lorsque le système se déplace dans le cylindre, la paroi arrière effectue en 1 s un travail psv sur le système et ce dernier effectue le même travail sur la paroi avant. Ainsi, le système est parcouru par une énergie qui revient à travers les parois latérales. Il en résulte une augmentation de l'impulsion du système et une diminution de l'impulsion des parois. L'impulsion transportée par ce flux d'énergie n'est pas difficile à calculer (v. problème 8.2):

$$\Delta g = pV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2}). \tag{8.22}$$

C'est pourquoi pour un observateur en mouvement l'impulsion du système est égale à

$$g = mv + \Delta g = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} + \Delta g = \frac{U^{(0)} v}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{pV^{(0)}}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} =$$

$$= \frac{v\,(U^{(0)} + pV^{(0)})}{c^2\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{8.23}$$

Il est facile de voir que cette impulsion coïncide avec l'impulsion (8.10) qui résulte de la transformation du quadrivecteur impulsion-enthalpie (8.12). On voit que le raisonnement développé plus haut justifie l'introduction du quadrivecteur (8.12). Ce raisonnement montre également que l'apparition de $pV^{(0)}$ dans (8.12) est due au flux d'énergie qui prend naissance par suite de l'action des parois et est liée à la relativité de la simultanéité. C'est l'exemple de gaz photonique (v. problème 8.3) qui permet de s'en assurer de la façon la plus convaincante.

§ 38. Transformations relativistes de température et de quantité de chaleur de Planck et de Hott

Tentons d'obtenir les transformations relativistes de Planck et de Hott pour la température et la quantité de chaleur et d'examiner la cause de leur différence.

Remarquons tout d'abord que les hypothèses adoptées tant par Planck que par Hott sur l'invariance de la forme de l'équation du second principe dans tous les référentiels d'inertie ($\delta Q^{(0)} = T^{(0)}\mathrm{d}S^{(0)}$, $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$) et sur l'invariance de l'entropie $\delta Q/T = \delta Q^{(0)}/T^{(0)}$ conduisent à ce que δQ et T doivent varier suivant une même loi.

Considérons la détente d'un gaz (ou d'un fluide) dans un récipient au repos dans le référentiel $K^{(0)}$. L'équation du premier principe pour cette transformation dans le référentiel K est de la forme

$$\delta Q = \mathrm{d}U + \delta W$$

avec

$$\delta W = p\mathrm{d}V - (\mathbf{v}, \mathrm{d}\mathbf{g}), \tag{8.24}$$

où le premier terme traduit le travail de détente du gaz lorsque son volume varie, et le second terme exprime le travail mécanique effectué par les forces extérieures sur le système lors de sa transformation thermodynamique. En effet, en partant de l'équation du mouvement

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{g}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{F}_{\mathrm{g}} \tag{8.25}$$

($\mathbf{F}_{\mathrm{g}}$ est la force résultante s'exerçant sur le gaz), pour le travail mécanique élémentaire effectué par la force sur le système thermodynamique on trouve $(\mathbf{F}_{\mathrm{g}}, \mathbf{v}\mathrm{d}t) = (\mathbf{v}, \mathrm{d}\mathbf{g})$. Ainsi, $\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V - (\mathbf{v}, \mathrm{d}\mathbf{g})$. En introduisant les expressions (8.10) au second membre de cette équation, on obtient

$$\delta Q = \frac{\mathrm{d}U^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{v^2\mathrm{d}\,(pV^{(0)})}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} + p\,\mathrm{d}V^{(0)}\sqrt{1-\beta^2} - \frac{v^2}{c^2}\,\frac{\mathrm{d}U^{(0)} + \mathrm{d}\,(pV^{(0)})}{\sqrt{1-\beta^2}} =$$
$$= [\mathrm{d}U^{(0)} + p\,\mathrm{d}V^{(0)}]\sqrt{1-\beta^2} = \delta Q^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}.$$

Par conséquent, d'après Planck,

$$Q = Q^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}, \quad T = T^{(0)}\sqrt{1-\beta^2}. \tag{8.26}$$

A la différence de Planck, Hott est parti de l'équation du mouvement

$$m_0\,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \mathbf{F}, \tag{8.27}$$

en appelant force (conformément à la physique de Galilée) ce qui provoque une accélération et en admettant (contrairement aux idées

d'Aristote) qu'aucune force n'est exigée pour maintenir constante la vitesse de mouvement.

C'est pourquoi, d'après Hott, le travail mécanique effectué dans une transformation thermodynamique est égal au travail de la force motrice (8.27) et doit donc se déterminer par la variation non de l'impulsion totale g, mais seulement de sa partie $\mathbf{g} - Q\mathbf{v}/c^2$ qui ne contient pas l'impulsion $Q\mathbf{v}/c^2$ de la masse Q/c^2 transférée au corps lors de l'échange de chaleur.

En effet, l'équation du mouvement (8.25) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{d\mathbf{g}}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{m_0\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) = m_0 \frac{d}{dt}\frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} + \\ + \frac{\dot{m}_0\mathbf{v}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \mathbf{F}_g = \mathbf{F} + \mathbf{\Pi}, \qquad (8.28)$$

où $\mathbf{\Pi}$ est la perte non mécanique de l'impulsion en 1 s, due à la perte de masse au repos lorsque le corps est animé d'une certaine vitesse (comme dans le cas d'une fusée ou celui de transfert de la chaleur au corps ou encore celui de rayonnement). Si Q est la quantité de chaleur fournie au corps en 1 s, le corps reçoit une masse Q/c^2 et une impulsion $Q\mathbf{v}/c^2$, de sorte que

$$\mathbf{F} = \frac{d}{dt}\left(\mathbf{g} - \frac{Q}{c^2}\mathbf{v}\right),$$

et le travail mécanique élémentaire est égal à

$$(\mathbf{F}, \mathbf{v}\, dt) = \left(\mathbf{v}, d\mathbf{g} - \frac{\delta Q}{c^2}\mathbf{v}\right).$$

Ainsi,

$$\delta W = p\, dV - \left(\mathbf{v}, d\mathbf{g} - \frac{\delta Q}{c^2}\mathbf{v}\right) = p\, dV - (\mathbf{v}, d\mathbf{g}) - \frac{v^2}{c^2}\delta Q \qquad (8.29)$$

et l'équation du premier principe prend dans le référentiel K la forme suivante

$$\delta Q = dU + p\, dV - (\mathbf{v}, d\mathbf{g}) + \beta^2 \delta Q,$$

d'où on obtient à l'aide des équations (8.10) la transformation de Hott :

$$Q = Q^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}, \quad T = T^{(0)}/\sqrt{1-\beta^2}. \qquad (8.30)$$

Comme le montre l'équation (8.28), la force $\mathbf{F}_g$ définie comme la dérivée de l'impulsion par rapport au temps est égale à la somme de la force mécanique vraie $\mathbf{F}$ déterminée par l'accélération et de l'impulsion $\mathbf{\Pi}$ perdue par le corps en 1 s de façon non mécanique. Il en résulte que le travail mécanique effectué dans une transformation thermodynamique est déterminé par la force $\mathbf{F}$ et non $\mathbf{F}_g$, c'est-à-dire que dans l'équation du premier principe il faut tenir compte seu-

lement du travail de la force **F**. Cette conclusion est confirmée encore par le fait que c'est précisément le travail (8.29) de cette force qui coïncide avec le travail (8.19) obtenu en thermodynamique relativiste à température invariante.

En effet, en utilisant les relations (8.10) et (8.30), on peut mettre l'expression (8.29) sous la forme

$$\delta W' = p\,dV - \frac{v^2\,[dU^{(0)} + d\,(pV^{(0)})]}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{v^2\delta Q}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} =$$

$$= p\,dV - \frac{\beta^2\,(\delta Q^{(0)} + V^{(0)}\,dp)}{\sqrt{1-\beta^2}} + \frac{\beta^2\delta Q^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}} = p\,dV - \frac{\beta^2 V\,dp}{1-\beta^2}, \quad (8.31)$$

ce qui coïncide avec (8.19). L'expression (8.31) montre que le travail mécanique effectué par la force de pression ($\mathbf{F}$, $\mathbf{v}dt$) dans la transformation thermodynamique est égale à $-\beta^2 V\,dp/(1-\beta^2)$ et est donc due à la relativité de la simultanéité.

Ainsi, en thermodynamique relativiste à température invariante, seule l'expression relativiste de Hott pour le travail (8.29) est correcte.

Néanmoins (v. § 34), il n'existe aucune différence physique entre le formalisme de Planck et celui de Hott en ce qui concerne leur application aux diverses transformations thermodynamiques. Mais comme nous l'avons vu, la généralisation relativiste la plus naturelle de la thermodynamique est la thermodynamique relativiste à température et à enthalpie invariantes.

§ 39. Gaz parfait. Rayonnement en équilibre

Considérons à titre d'exemple l'application de la thermodynamique relativiste à l'étude d'un gaz parfait monoatomique et d'un rayonnement en équilibre.

Dans le référentiel propre, les équations d'état et d'énergie, ainsi que les expressions de l'entropie et des potentiels thermodynamiques d'une mole de gaz parfait sont les suivantes *):

$$pV^{(0)} = RT, \quad U^{(0)} = {}^3/_2 RT,$$

$$S = R\ln\,(T^{3/2}V^{(0)}) + C = R\ln\frac{T^{5/2}}{p} + C_1,$$

$$U^{(0)}(V^{(0)}, S) = \frac{3R}{2(V^{(0)})^{2/3}}\exp\left[\frac{2\,(S-C)}{3R}\right],$$

$$F^{(0)}(V^{(0)}, T) = U^{(0)} - TS = {}^3/_2 RT\ln\,(1 - \ln T) - RT\ln V^{(0)} - TC,$$

*) Pour obtenir les expressions correspondantes pour ν moles de gaz parfait il faut, dans les formules valables pour une mole, remplacer R par νR, où R est la constante des gaz molaire.

$$\Phi^{(0)}(p, T) = {}^5/_2\, RT\,(1 - \ln T) + RT \ln p - TC,$$

$$H^{(0)}(p, S) = {}^5/_2\, Rp^{2/5} \exp\left[\frac{2(S-C)}{5R}\right].$$

Dans un référentiel en mouvement on obtient respectivement

$$pV = RT\sqrt{1-\beta^2},$$

$$U = \frac{U^{(0)} + \beta^2 pV^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{{}^3/_2RT + \beta^2 RT}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{(3+2\beta^2)\,U^{(0)}}{3\sqrt{1-\beta^2}},$$

$$S = R \ln \frac{T^{3/2}V}{\sqrt{1-\beta^2}} + C = R \ln \frac{T^{5/2}}{p} + C_1,$$

$$U(V, S) = \frac{(3+2\beta^2)\,R}{2(1-\beta^2)^{1/6}\,V^{2/3}} \exp\left[\frac{2(S-C)}{3R}\right],$$

$$F(V, T) = U - TS = \frac{3+2\beta^2}{2\sqrt{1-\beta^2}}\,RT - RT \ln \frac{T^{3/2}V}{\sqrt{1-\beta^2}} - TC,$$

$$\Phi(p, T) = \Phi^{(0)}(p, T), \quad H(p, S) = H^{(0)}(p, S).$$

Pour le rayonnement en équilibre, on a dans le référentiel propre

$$p = {}^1/_3\sigma T^4, \quad U^{(0)} = \sigma T^4 V^{(0)},$$

$$S = {}^4/_3\sigma T^3 V^{(0)}, \quad U^{(0)}(S, V) = \sigma V^{(0)} \left(\frac{3S}{4\sigma V^{(0)}}\right)^{4/3},$$

$$F^{(0)}(V^{(0)}, T) = -{}^1/_3\, T^4 V^{(0)}\sigma,$$

$$\Phi^{(0)}(p, T) = 0, \; H^{(0)}(S, p) = S\,(3p/\sigma)^{1/4},$$

et dans un référentiel en mouvement

$$p = {}^1/_3\sigma T^4, \quad U = {}^1/_3\,(3+\beta^2)\,\sigma T^4 V,$$

$$S = \frac{4\sigma T^4 V}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad U(V, S) = \frac{3+\beta^2}{3}\,\sigma V \left(\frac{3S\sqrt{1-\beta^2}}{4\sigma V}\right)^{4/3},$$

$$F(V, T) = U - TS = \frac{(3+\beta^2)\sqrt{1-\beta^2} - 4}{3\sqrt{1-\beta^2}}\,\sigma T^4 V,$$

$$\Phi(p, T) = 0, \quad H(p, S) = S\left(\frac{3p}{\sigma}\right)^{1/4}.$$

La thermodynamique du gaz relativiste est développée dans les travaux de N. Tchernikov sur la base de l'équation cinétique de Boltzmann-Tchernikov.

§ 40. Thermodynamique relativiste générale

Jusqu'ici les propriétés thermodynamiques des corps ont été étudiées sur la base de la théorie de la relativité restreinte, sans tenir compte de la gravitation. Etablissons maintenant les lois relativis-

tes de la thermodynamique en présence de la gravitation (thermodynamique relativiste générale), en nous basant sur la théorie de la gravitation d'Einstein qu'il a appelée théorie de la relativité générale *). Le contenu de la théorie de la gravitation ne réside pas dans une relativité générale, c'est-à-dire dans la possibilité d'exprimer les lois de la physique sous une forme générale valable pour tout système de coordonnées car une telle relativité existe dans toute théorie, mais il consiste en de nouveaux concepts d'espace et de temps et en une explication de l'attraction universelle sur la base de ces nouveaux concepts. La généralisation du principe de relativité, qui a joué un grand rôle dans la construction de la théorie de la gravitation par Einstein, réside dans un principe d'équivalence. Selon ce principe, l'influence du mouvement accéléré du système sur les phénomènes qui se déroulent dans le système est équivalente à l'influence de la gravitation, si bien qu'un système en mouvement accéléré est équivalent à un système au repos soumis à l'action des forces de gravitation correspondantes. Mais cette équivalence est approchée et limitée: elle n'est vérifiée que dans le cas de champs uniformes et elle a un caractère local. Comme on le sait actuellement, la vraie base de la théorie de la gravitation d'Einstein est constituée par d'autres idées, et non par les principes d'équivalence et de relativité générale.

La théorie de la relativité (« restreinte » d'après la terminologie d'Einstein) a établi une forme absolue unique d'existence de la matière, le continuum « espace-temps» , en considérant que de par eux-mêmes ni l'espace, ni le temps ne sont absolus. Le principe de relativité exprime l'homogénéité de l'espace-temps. La théorie de la gravitation d'Einstein part de l'hypothèse que cette propriété de l'espace et du temps est approchée et n'existe que sur de petits tronçons tandis qu'en général l'espace-temps est inhomogène (riemannien). Une telle structure (métrique) de l'espace-temps se détermine par la répartition et le mouvement des masses de matière et détermine à son tour l'interaction et le mouvement de ces mêmes masses, c'est-à-dire le phénomène de la gravitation universelle.

*) Comme il a été montré par V. A. Fock, « le principe de relativité générale » constituant une généralisation du principe de relativité aux cas de systèmes en mouvement quelconque n'existe pas dans la nature, de sorte que le nom de « théorie de la relativité générale » donné par Einstein à sa théorie de la gravitation « reflète une compréhension incorrecte de la théorie elle-même par Einstein » [11]. Une expérience effectuée par l'académicien B. Konstantinov montre à quel point s'est enraciné le concept de « principe de relativité générale ». Il posait la question suivante : on sait qu'autour d'une sphère tournante, électriquement chargée, prend naissance un champ magnétique; sera-t-il décelé par un observateur se trouvant sur la sphère et tournant avec elle? Presque toutes les personnes interrogées (96 %) ont répondu : non, il ne sera pas décelé parce que l'observateur est au repos par rapport à la sphère. Cette réponse est incorrecte, car la considération avancée n'est vraie que dans le cas où la sphère est animée d'un mouvement rectiligne uniforme.

La dépendance de la métrique de l'espace-temps vis-à-vis de la matière s'exprime par les équations établies par Einstein. Ainsi, la théorie de la gravitation d'Einstein est basée sur deux idées : l'inhomogénéité de la structure de l'espace-temps (caractère riemannien de la métrique) et la dépendance de la métrique envers la disposition et le mouvement de la matière, c'est-à-dire l'idée de l'unité de la métrique et de la gravitation (qui s'exprime formellement par ce que les composantes du tenseur métrique sont en même temps les potentiels de gravitation).

En construisant la thermodynamique des systèmes physiques suffisamment grands, on doit tenir compte de l'inhomogénéité (courbure) de l'espace-temps. Etant donné la grande différence entre les idées classiques et relativistes sur la nature de l'espace et du temps, la construction de la thermodynamique dans le champ de gravitation peut conduire à des conclusions qualitativement nouvelles pour des systèmes suffisamment étendus lorsque la courbure due à la gravitation devient importante. C'est pourquoi la différence entre les conclusions de la thermodynamique classique et celles de la thermodynamique relativiste ne peut se manifester que lorsqu'on considère de grandes parties de l'Univers, c'est-à-dire de la Métagalactique.

Indiquons les résultats essentiels et les conclusions de la théorie de la gravitation d'Einstein et de la thermodynamique relativiste générale basée sur cette théorie.

1. Les points de départ pour la construction de la théorie relativiste de la gravitation sont constitués par deux faits bien connus, établis dejà par Galilée.

Le premier fait consiste en ce qu'en l'absence de résistance tous les corps tombent avec une même accélération indépendamment de leur masse. Cela conduit à la loi de l'égalité de la masse inerte et de la masse pesante. En effet, dans l'équation du mouvement dans un champ de gravitation de potentiel φ

$$m_i \ddot{\mathbf{r}} = -m_g \operatorname{grad} \varphi,$$

le premier membre fait intervenir la masse inerte, et le second, la masse de gravitation, de sorte que

$$\ddot{\mathbf{r}} = -(m_g/m_i) \operatorname{grad} \varphi.$$

Comme $\ddot{\mathbf{r}}$ a la même valeur pour tous les corps se trouvant dans le champ de φ donné, on a $m_g/m_i = C^{te} = 1$ *). Cette loi s'exprime de façon approchée par le principe d'équivalence.

*) Le savant hongrois L. Eötvös a établi expérimentalement en 1890 que $C^{te} = 1$ (à 10^{-8} près). Actuellement, cette égalité est établie à 10^{-12} près.

Le deuxième fait s'exprime par le principe d'inertie et consiste en ce qu'en l'absence de forces extérieures tous les corps sont au repos ou animés d'un mouvement uniforme suivant une droite qui est la plus courte dans l'espace euclidien (plan) ou dans le monde à quatre dimensions de Galilée.

Einstein a vu dans ces deux phénomènes différents de la nature l'expression d'un tout unique. L'idée maîtresse sur laquelle il a basé sa théorie de la gravitation est la suivante : de même qu'en l'absence du champ de gravitation tous les corps décrivent dans le monde plan des lignes d'univers droites, dans le champ de gravitation tous les corps décrivent aussi les lignes d'univers géodésiques les plus courtes, mais cette fois dans un monde courbe, et cette courbure (c'est-à-dire l'écart des propriétés de l'espace-temps réel par rapport à celles du monde plan) est provoquée par les corps eux-mêmes qui produisent le champ de gravitation. Il en est résulté une généralisation de la loi de la gravitation de Newton et la construction d'une théorie dans laquelle le tenseur de courbure R_{ik} qui détermine les propriétés géométriques de l'espace-temps est lié au tenseur impulsion-énergie T_{ik} de la substance et du champ électromagnétique par un système de dix équations d'Einstein :

$$R_{ik}-\frac{1}{2}g_{ik}R=\frac{8\pi G}{c^4}T_{ik}, \tag{8.32}$$

où $G = 6{,}67\cdot10^{-11}$ m³/(kg·s²) est la constante de la gravitation ; R, la courbure scalaire ; g_{ik} (x^0, x^1, x^2, x^3), le tenseur métrique fondamental dont les composantes sont des potentiels de gravitation. Ce tenseur détermine la métrique de l'espace-temps dont le carré de l'élément d'intervalle s'exprime par

$$ds^2 = g_{ik}dx^i dx^k \tag{8.33}$$

(la sommation sur les indices i et k qui se rencontrent deux fois se fait de 0 à 3).

En l'absence du champ de gravitation on peut introduire dans l'espace-temps un système de coordonnées galiléen (un analogue à quatre dimensions du système cartésien). On obtient alors un espace-temps plan avec $g_{00} = -1$, $g_{11} = g_{22} = g_{33} = 1$, les autres composantes du tenseur métrique g_{ik} étant nulles, si bien que

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2.$$

Puisque R_{ik} et R s'expriment par g_{ik} et ses dérivées, l'expression (8.32) représente un système d'équations différentielles pour g_{ik}. Einstein a montré que dans des champs faibles, lorsque les valeurs de g_{ik} ne diffèrent que légèrement des valeurs galiléennes, les équations (8.32) conduisent en première approximation à la théorie de la gravitation de Newton. L'approximation du deuxième ordre fait apparaître des écarts à la loi de Newton qui se manifestent, par exem-

ple, près des masses gravitationnelles et provoquent des « anomalies » dans le mouvement de Mercure, planète la plus rapprochée du Soleil, la déflexion des rayons lumineux passant près du bord du Soleil, le déplacement gravitationnel vers le rouge des raies spectrales du Soleil et des naines blanches.

Dans le champ de gravitation suffisamment faibles, lorsque la théorie de la gravitation newtonienne est applicable, les composantes du tenseur métrique diffèrent peu de leurs valeurs galiléennes:

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = 1 + q, \quad g_{00} = -(1 + p),$$
$$g_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta),$$

où q, p, $r_{\alpha\beta}$ sont petits par rapport à l'unité.

Dans ce cas les équations (8.32) donnent $p = 2\varphi/c^2$ et donc la composante temporelle du tenseur métrique a pour valeur

$$g_{00} = -1 - 2\varphi/c^2 \tag{8.34}$$

(v. problème 8.5). Ainsi, dans un champ de gravitation faible

$$ds^2 = (1 + q)(dx^2 + dy^2 + dz^2) - (c^2 + 2\varphi)\, dt^2.$$

Si deux événements séparés par un intervalle ds se réalisent en un même point de l'espace ($dx = dy = dz = 0$), on a

$$ds^2 = -(c^2 + 2\varphi)\, dt^2.$$

Mais l'intervalle étant lié au temps propre par la relation $ds^2 = -c^2\, d\tau^2$, on obtient

$$d\tau = dt\sqrt{1 + 2\varphi/c^2} = dt\sqrt{-g_{00}},$$

d'où il apparaît que l'intervalle de temps $d\tau$ dans un champ de gravitation est plus petit ($\varphi < 0$) que l'intervalle dt en dehors du champ.

D'une manière analogue, l'énergie U d'une partie quelconque d'un corps macroscopique, qui produit le champ de gravitation, est d'autant plus grande que le champ de gravitation à l'endroit considéré est plus intense:

$$U\sqrt{-g_{00}} = U_0 \tag{8.35}$$

où U_0 est l'énergie de la partie considérée du corps en l'absence du champ.

2. Pour obtenir l'approximation newtonienne à partir de la théorie de la gravitation d'Einstein, on suppose une répartition idéalisée des masses telle que dans tout le volume infini la masse totale a une valeur finie. Ceci a lieu par exemple dans le cas de la répartition des masses par îlots, lorsque les masses du système considéré sont concentrées à l'intérieur d'un volume fini séparé des autres masses par de grandes distances, de sorte que le système peut être considéré

comme isolé. D'autres répartitions sont également concevables, par exemple, une répartition uniforme des masses dans l'espace tout entier. Il est évident qu'en se plaçant dans une telle hypothèse, on considère des distances beaucoup plus grandes que celles qui séparent les galaxies. La théorie de tels espaces se prête moins facilement à une vérification expérimentale que la théorie des phénomènes astronomiques à plus petite échelle.

C'est encore Einstein qui a constaté que les équations de la gravitation (8.32) ne comportent pas de solutions cosmologiques stationnaires. Mais, en partant du concept d'état stationnaire de l'Univers, il a introduit dans les équations de la gravitation un terme supplémentaire dit cosmologique et a obtenu une solution stationnaire qui s'est avérée instable par rapport aux faibles perturbations.

Dans les travaux du savant soviétique A. Friedman [12], publiés en 1922, pour la première fois des solutions cosmologiques non stationnaires des équations d'Einstein ont été obtenues avec une métrique spatio-temporelle variant dans le temps. Dans ces travaux les propriétés de courbure de l'espace isotrope se déterminent par la valeur de la densité moyenne : pour ρ inférieure à une certaine densité critique ρ_c le monde homogène est infini et subit une expansion indéfinie en présentant une courbure négative (modèle cosmologique ouvert) ; si la densité est supérieure à la valeur critique, le monde est fermé, présente une courbure positive, son volume est fini et la gravitation freine si fortement l'expansion que finalement l'expansion cède sa place à la contraction (modèle fermé) ; lorsque la densité atteint la valeur critique, l'espace tridimensionnel est plan, euclidien, bien que dans ce cas aussi la courbure de l'espace-temps à quatre dimensions soit différente de zéro.

La non-stationnarité de la métrique spatio-temporelle des solutions obtenues par Friedmann conduit à la variation avec le temps des distances r entre les corps dans l'espace et la vitesse relative v avec laquelle deux corps s'éloignent l'un de l'autre est d'autant plus élevée que la distance entre ces corps est plus grande :

$$v = Hr, \tag{8.36}$$

où H est la *constante de Hubble* (du nom de l'astronome américain qui a découvert en 1929 le phénomène de « fuite » des galaxies et confirmé ainsi par voie expérimentale l'état non stationnaire de l'Univers). D'après les données actuelles, la constante de Hubble $H = 3 \cdot 10^{-18} s^{-1}$. La valeur critique de la densité ρ_c dépend de H et est égale (v. problème 8.7) à

$$\rho_c = 3H^2/(8\pi G) = 2 \cdot 10^{-26} \text{kg/m}^3.$$

D'après Oort la densité moyenne réelle de la Métagalaxie $\rho \approx 5 \cdot 10^{-28} \text{kg/m}^3$, c'est-à-dire 40 fois plus petite que ρ_c. Suivant ces données notre Univers subira une expansion indéfinie.

Le début de l'expansion observée de la Métagalaxie, considéré comme début d'un stade déterminé de son évolution, est adopté dans l'échelle cosmologique des temps *) comme l'« instant zéro ». Puisque l'Univers est en expansion, on peut conclure qu'auparavant les galaxies étaient plus rapprochées les unes des autres et que la densité était plus grande. En extrapolant la solution des équations d'Einstein jusqu'à l'« instant zéro », on obtient pour cet instant une densité infinie. Un tel résultat est une conséquence de l'extrapolation non justifiée de la théorie de la gravitation d'Einstein à une densité aussi grande que l'on veut sans tenir compte des effets quantiques.

Si pendant un temps t une partie quelconque de la Métagalaxie s'est étendue à partir d'une très petite dimension jusqu'à une sphère de rayon r, la vitesse moyenne v de son expansion pendant ce temps est approximativement

$$v \approx r/t,$$

d'où, compte tenu de l'équation (8.36),

$$t \approx r/v = 1/H,$$

c'est-à-dire que la durée d'existence de la Métagalaxie est égale à l'inverse de la constante de Hubble $H^{-1} = 10^{10}$ ans.

Il faut préciser que quand on dit que la Métagalaxie est en expansion, on entend la fuite des amas de galaxies par suite du changement de la métrique de l'espace et non un mouvement ordinaire dans l'espace avec une métrique constante. Il faut aussi noter que les corps célestes distincts — les étoiles, les planètes ainsi que les systèmes de corps liés par les forces de gravitation (système solaire ou les étoiles dans une galaxie) — ne s'étendent pas parce que la densité de leur substance est beaucoup plus grande que la densité moyenne de la Métagalaxie.

3. La thermodynamique relativiste générale a été développée principalement par R. Tolman [13]. Il a montré que la théorie de la gravitation d'Einstein conduit à la modification des trois postulats fondamentaux de la thermodynamique classique.

A. En présence de champ de gravitation les différents points d'un système à l'état d'équilibre ne sont pas à la même température.

En effet [v. (8.35)], l'énergie d'une partie quelconque d'un corps macroscopique soumis à la gravitation est d'autant plus grande que

*) Contrairement à cette conception, de nombreux savants, notamment A. Eddington, J. Jeans, E. Milne, ont interprété l'« instant zéro » à partir des positions de l'idéalisme objectif comme le début de la « création » de l'Univers. Pour cette raison certains savants soviétiques ont considéré que pour un physicien matérialiste la théorie de l'Univers en expansion est inacceptable. A notre avis, une telle opinion ne saurait être partagée parce que l'interprétation de la théorie de l'Univers en expansion dans le cadre de la dialectique matérialiste montre tous les défauts des spéculations « créatrices » autour de la cosmologie moderne.

le champ de gravitation est plus intense à l'endroit considéré:

$$U\sqrt{-g_{00}} = U_0.$$

Quant à l'entropie du corps, d'après sa définition elle reste inchangée lorsque le champ est appliqué adiabatiquement en équilibre. Aussi, en dérivant l'expression (8.35) par rapport à l'entropie, obtient-on qu'en équilibre thermique la grandeur

$$T\sqrt{-g_{00}} = T_0 \tag{8.37}$$

reste constante le long du corps.

Suivant la formule (8.34), dans un champ de gravitation faible (newtonien) $g_{00} = -1 - 2\varphi/c^2$, si bien que la formule (8.37) donne à cette approximation

$$T = T_0\,(1 - \varphi/c^2), \tag{8.38}$$

c'est-à-dire qu'à l'état d'équilibre la température est plus élevée au fond du corps, où $|\varphi|$ est plus grand ($\varphi < 0$), qu'à la surface. Dans le cas limite de la thermodynamique non relativiste (classique) ($c \to \infty$) l'égalité (8.38) se réduit à la condition bien connue $T = T_0$.

B. A la différence de la thermodynamique classique, la thermodynamique relativiste admet des transformations réversibles se déroulant à une vitesse finie. Une de ces transformations est la détente relativiste de gravitation due à la variation de la courbure de l'espace, découverte expérimentalement par Hubble. Dans le cadre de la thermodynamique classique ce processus de « fuite des étoiles » est considéré comme irréversible de même qu'une détente hors d'équilibre du gaz dans un cylindre à piston mobile. Ainsi, pour pouvoir comprendre le comportement de la Métagalaxie prise dans son ensemble, il faut partir de la thermodynamique relativiste générale et non classique.

C. A la différence de la thermodynamique classique (établissant que le résultat final des transformations irréversibles est l'état d'entropie maximale après lequel les transformations thermodynamiques ultérieures deviennent impossibles), la thermodynamique relativiste admet la possibilité de transformations irréversibles dans l'Univers sans atteindre une valeur maximale quelconque de l'entropie qui ne saurait être dépassée. Ceci est dû au fait que par suite de la variation du champ de gravitation lors de l'expansion de l'Univers, la substance et le rayonnement ne se trouvent pas dans des conditions stationnaires, et leur énergie propre n'a pas de limite parce qu'elle peut être complétée aux frais de l'énergie de gravitation qui, étant négative, peut diminuer indéfiniment. Cela explique pourquoi l'entropie de l'Univers n'a pas, elle non plus, de limite.

L'importance principale des nouveaux résultats consiste en ce qu'ils mettent en évidence la nécessité d'avoir recours à la thermody-

namique relativiste pour essayer d'expliquer le comportement de l'Univers. Comme l'a remarqué Tolman sur la base de ces résultats, nous devons cesser d'affirmer dogmatiquement que les principes de la thermodynamique conduisent inévitablement à la conclusion que l'Univers a été créé à un instant fini dans le passé et se dégradera vers sa mort à l'avenir. Malheureusement, la théorie de Tolman a parfois été exposée incorrectement dans les publications, ce qui a pu conduire à la conclusion erronée qu'elle est inacceptable pour tout physicien matérialiste.

PROBLÈMES

8.1. Etablir l'invariance de la pression au passage d'un référentiel d'inertie à un autre.

8.2. Examiner le rôle que les parois limitant le système jouent en thermodynamique relativiste.

8.3. Soit un cylindre se déplaçant dans un référentiel $K^{(0)}$ le long de son axe avec la vitesse v. Deux photons se déplacent le long de l'axe dans des sens opposés à partir du milieu de ce cylindre. Déterminer l'impulsion totale des photons après leur réflexion sur les faces terminales du cylindre.

8.4. Montrer qu'en présence de champ de gravitation aucune transformation de coordonnées ne permet de ramener l'intervalle ds dans l'espace tout entier à la forme galiléenne $ds^2 = (dx^1)^2 + (dx^2)^2 + (dx^3)^2 + (dx^0)^2$, c'est-à-dire qu'il est impossible d'introduire le système de coordonnées cartésiennes dans l'espace tout entier.

8.5. Trouver l'expression approchée pour la composante temporelle du tenseur métrique dans le cas d'un champ de gravitation faible.

8.6. Avant l'apparition de la théorie de la gravitation d'Einstein on utilisait en cosmologie un modèle euclidien, homogène et stationnaire, de l'Univers. Einstein a proposé, conformément à sa théorie, un nouveau modèle de l'Univers qui représente un espace à trois dimensions, fermé sur lui-même, présentant une courbure constante et un volume fini (sphère à trois dimensions). Déterminer le volume du monde sphérique d'Einstein et mettre en évidence le fait que ce monde ne correspond pas à la réalité.

8.7. Trouver la loi de l'évolution et la densité critique d'un monde homogène et isotrope.

CHAPITRE 9

ERREURS, MALENTENDUS ET CONFUSIONS EN THERMODYNAMIQUE

L'étude de la voie historique parcourue par la science, des difficultés et des contradictions rencontrées lors de l'établissement des propositions de départ et des lois fondamentales est le facteur le plus important de la compréhension profonde et du développement ultérieur de la science.

Il n'y a apparemment aucune autre branche de la science dont le développement et les applications soient caractérisés par un si grand nombre de propositions fausses et de conclusions erronées qu'en thermodynamique. De telles erreurs ont été commises tant par les fondateurs de la thermodynamique que par d'autres savants. Nous pensons qu'il est très instructif d'analyser ces erreurs et malentendus.

●

§ 41. Vues de Planck sur l'holonomie de l'expression de la quantité de chaleur

Le contenu du second principe de la thermodynamique pour des transformations en équilibre s'exprime d'après Carathéodory par l'holonomie de l'expression donnant la quantité élémentaire de chaleur δQ. Dans son ouvrage *La thermodynamique* Planck présente ce fait comme quelque chose de trivial qui n'exprime aucune propriété particulière des corps. Il calcule directement, sur l'exemple d'un gaz parfait, l'expression

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v \, \mathrm{d}T + p \, \mathrm{d}V}{T} = \mathrm{d}\,(C_v \ln T + R \ln V)$$

et s'assure qu'elle représente une différentielle totale. Quant au fait que cette expression serait également une différentielle totale pour tout autre système, Planck croyait possible de le démontrer sans avoir recours au second principe, mais en considérant tout simplement un système complexe constitué par un gaz parfait G et un système donné S. Faisons subir à ce système complexe $G + S$ une transformation cyclique sans lui fournir de la chaleur. Alors, G et S doivent effectuer séparément une transformation cyclique et il

12—0428

est évident que

$$\oint_G \frac{\delta Q}{T} + \oint_S \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

D'où $\oint_S \frac{\delta Q}{T} = 0$, car d'après ce qui a été calculé précédemment, $\oint_G \frac{\delta Q}{T} = 0$ et donc $\delta Q/T$ est une différentielle totale pour tout système.

T. A. Afanassieva-Ehrenfest a indiqué une erreur de la démonstration de Planck qui échappe à l'attention. Le fait est que tant qu'on ne sait rien sur le système S, il est impossible de garantir que sa transformation cyclique ne sera pas fermée avant que le gaz parfait n'entre dans la même adiabatique dont il est sorti. C'est pourquoi, en ne se souciant que de faire décrire au système une transformation cyclique en combinaison avec le gaz, on pourrait obtenir par exemple une telle égalité

$$\oint_S \frac{\delta Q}{T} + \int_G \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

où $\int_G \frac{\delta Q}{T}$ est une intégrale prise sur un contour non fermé et donc différente de zéro, ce qui signifie que $\delta Q/T$ ne peut pas être une différentielle totale pour le système S.

Supposons qu'un système thermiquement homogène, constitué par des sous-systèmes *1* et *2*, effectue une transformation adiabatique réversible. Si cette transformation est fermée pour le premier sous-système, elle le sera également pour le deuxième sous-système. Cette assertion ne peut être démontrée que sur la base du second principe de la thermodynamique.

En effet, pour la transformation adiabatique du système constitué par les sous-systèmes *1* en *2* on a

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0, \ \delta Q_1/T + \delta Q_2/T = 0.$$

Si le sous-système *1* effectue une transformation fermée, on a

$$\oint \frac{\delta Q_1}{T} + \int \frac{\delta Q_2}{T} = 0. \qquad (9.1)$$

Suivant le second principe, $\oint \frac{\delta Q_1}{T} = 0$ et l'équation (9.1) donne $\int \frac{\delta Q_2}{T} = 0$, ce qui n'est possible, en vertu de la même loi que si la transformation subie par le deuxième sous-système est elle aussi fermée.

§ 42. Démonstration de Nernst de l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu. Autres démonstrations incorrectes

En poursuivant ses travaux sur la justification expérimentale et théorique du théorème thermique et en examinant le cycle de Carnot, en 1912 Nernst est arrivé à la conclusion qu'il est impossible d'atteindre le zéro absolu. Sa démonstration est la suivante [14].

Supposons qu'il soit possible d'atteindre le zéro absolu. Dans ce cas on peut imaginer un cycle de Carnot (fig. 25) dans lequel *AB* est une isotherme, *BC* et *DA* sont des adiabatiques, et *CD* est une isotherme correspondant à la température de 0 K. Le travail produit dans le cycle se mesure par la surface du cycle. Puisque les courbes *BC* et *DA* vont sans apport de la chaleur de la part de l'extérieur et que d'après le théorème thermique l'isotherme zéro se confond avec une adiabatique, de sorte que sur le tronçon *CD* la chaleur n'est pas non plus absorbée, on peut conclure que le travail est effectué dans le cycle considéré aux frais de la chaleur prise à la source chaude. Cette conclusion étant en contradiction avec le second principe, le zéro absolu est impossible à atteindre.

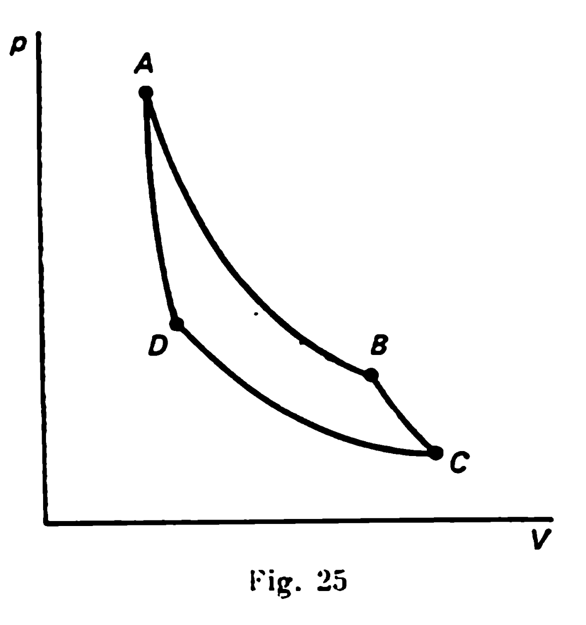


Fig. 25

Mais une telle conclusion ne peut pas être tirée de la démonstration que nous venons d'exposer. La raison en est la suivante : toutes les transformations à 0 K étant adiabatiques, il devient impossible, après avoir atteint 0 K, de chauffer le corps à une température plus élevée à l'aide d'une transformation réversible (la compression) et de fermer le cycle. Ainsi, le raisonnement de Nernst ne démontre pas l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu, mais l'impossibilité de réaliser un cycle de Carnot avec une température de la source froide égale au zéro absolu. Nernst écrivait que pour revenir de *D* à *A* le long de l'adiabatique et fermer le cycle, il faut élever d'une quantité infiniment petite la température du fluide moteur pour qu'il puisse quitter 0 K et que la contradiction avec le second principe qui en résulte prouve l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu.

Cette conclusion de Nernst a été critiquée par Einstein qui considérait que la réalisation de la transformation isotherme *CD* était impossible, parce que le corps subissant une compression adiabati-

que à l'état C quittera la courbe de $T = 0$ K pratiquement pour un faible frottement et se comprimera suivant l'adiabatique CB (l'abstraction des transformations thermodynamiques réversibles est ici impossible) *). Cela signifie que lorsque le zéro absolu est atteint, le cycle de Carnot dégénère en un ensemble de deux adiabatiques confondues et de deux isothermes confondues : lors de la transformation isotherme directe AB une quantité de chaleur Q_1 est prise à la source chaude et la même quantité de chaleur Q_2 lui est restituée lors de la transformation inverse BA, de sorte que le rendement d'un tel cycle est nul.

L'objection avancée par Einstein ne concerne que les tentatives de Nernst de déduire l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu à partir du second principe de la thermodynamique. Cette impossibilité (v. chap. 4) découle directement du théorème thermique de Nernst et elle n'est pas liée au second principe de la thermodynamique.

Dans divers ouvrages consacrés à la thermodynamique on peut aussi rencontrer les démonstrations suivantes de l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu.

1. Le rendement du cycle de Carnot est égal à

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1.$$

A $T_2 = 0$ K, on a $\eta = 1$, c'est-à-dire que toute la chaleur prise à la source chaude pendant le cycle est intégralement transformée en travail. Ceci étant en contradiction avec le second principe, le zéro absolu est impossible à atteindre [15]. On en arrive ainsi à une conclusion erronée que l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu (troisième principe) est une conséquence du second principe.

2. Imaginons un cycle de Carnot dont la source froide est à la température $T_2 = 0$ K. Pour la machine utilisant un tel cycle la variation totale d'entropie dans le cycle serait égale à sa variation le long du tronçon de détente isotherme à la température T_1 :

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1},$$

puisque pour $T_2 = 0$ K le tronçon de compression isotherme est une isentropique $S = 0$, et les deux autres transformations sont isentropiques. Mais d'un autre côté, la variation d'entropie dans le cycle a pour valeur

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

*) Quand on utilise en thermodynamique dans les conditions habituelles le concept de transformations réversibles, on suppose que, bien que toutes les transformations thermodynamiques réelles comportent des changements irréversibles, ces derniers sont petits, de sorte que les résultats obtenus sont valables aussi à la limite des transformations totalement réversibles. Dans le cycle de Nernst une telle abstraction est impossible, parce qu'un degré d'irréversibilité, tant soit peu élevé, fait partir le système de l'isotherme zéro.

La contradiction qui en résulte ($Q_1 \neq 0$) prouve que l'isotherme zéro $T = 0$ K n'est pas réalisable [16].

Ces deux démonstrations de l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu sont incorrectes parce qu'elles partent de l'hypothèse selon laquelle un cycle de Carnot avec la température de la source froide égale à 0 K serait réalisable, ce qui est en contradiction avec le second principe de la thermodynamique.

§ 43. Entropie, information et expérience mentale de Szilard

En analysant la question concernant le démon de Maxwell, L. Szilard a envisagé une expérience mentale suivante. Un cylindre horizontal fermé, mis en contact avec un thermostat, contient un gaz constitué par une seule molécule. Si l'on introduit un piston au milieu du cylindre, la molécule se trouve située dans une des moitiés. Pour déterminer le sens dans lequel le piston commencera à se déplacer sous l'action des chocs de la molécule, l'observateur localise (par exemple à l'aide de la lumière) la position de la molécule. Si elle se trouve à gauche du piston, ce dernier se déplacera vers la droite et produira, après avoir atteint la base du cylindre, un certain travail (montée d'une charge) aux frais de la chaleur Q prise au thermostat. En faisant revenir le piston à la position de départ, on peut reproduire ce processus un nombre quelconque de fois en transformant la chaleur en travail et en diminuant l'entropie du système. Suivant le second principe, une telle transformation de la chaleur en travail est impossible sans compensation. Szilard a supposé que dans ce cas la compensation est constituée par l'information obtenue par l'observateur lors de la détermination de la position de la molécule. Cette information conduit à une augmentation nécessaire de l'entropie du système. C'est ainsi qu'on a établi pour la première fois la liaison entre l'information et l'entropie.

Pourtant l'expérience mentale de Szilard ne peut pas servir de base à des conclusions quelconques. Le fait est que l'utilisation d'un gaz constitué par une seule molécule est admissible tant que les transformations qu'on lui fait subir ne sont pas en contradiction avec les lois régissant les gaz. Mais à l'instant où le piston est introduit dans le cylindre, le gaz se comprime jusqu'à la moitié de son volume sans dépense de travail, ce qui est une idéalisation inadmissible de l'expérience mentale de Szilard, de sorte que cette expérience ne peut pas être utilisée pour la vérification du second principe de la thermodynamique.

Pour cette même raison, l'expérience de Szilard ne peut justifier l'identification de l'entropie physique utilisée en thermodynamique avec l'entropie de l'information introduite par Shannon. Dans l'expérience de Szilard, on n'a point besoin d'une quelconque informa-

tion préalable parce que le sens de mouvement du piston indique où se trouve la molécule, et la chaleur sera transformée en travail que la molécule se trouve dans l'une ou l'autre moitié du cylindre.

L'entropie thermodynamique et l'entropie des processus d'information sont deux grandeurs différentes, ce qui est démontré par le fait même que l'entropie d'information n'est pas un paramètre thermodynamique.

Dans les publications, on indiquait d'abord la différence entre ces deux grandeurs qui étaient désignées par le même mot, mais plus tard de nombreux auteurs ont suivi Brillouin [17], qui a identifié l'entropie thermodynamique et l'entropie d'information (l'expérience mentale de Szilard fut une des raisons de cette identification).

§ 44. Existence des transitions de phase du deuxième ordre. Facilité de glissement des patins sur la glace. Signe de la température thermodynamique

Existence des transitions de phase du deuxième ordre. *) — On sait que l'état stable d'une substance est celui où son énergie de Gibbs Φ est minimale. Si l'on représente graphiquement la variation de Φ de deux phases en fonction de la température T (à

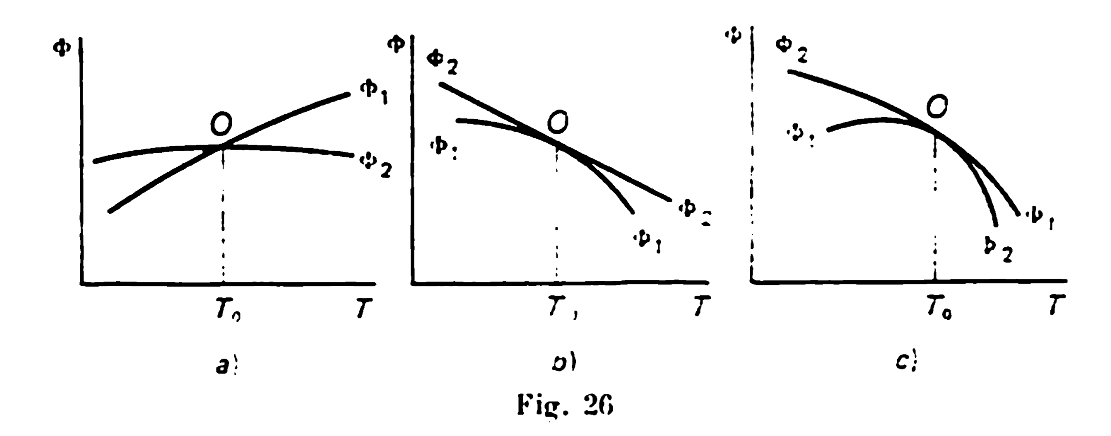


Fig. 26

$p = C^{te}$), le point T_0 d'intersection de deux courbes sera le point de transition de phase : lors du passage par T_0 la substance est représentée par le point de celle des courbes qui correspond aux plus faibles valeurs de Φ. Dans le cas des transitions de phase du premier ordre l'intersection des courbes de Φ_1 et Φ_2 est représentée par la figure 26, *a*. Dans les transitions de phase du deuxième ordre les tangentes aux deux courbes sont confondues au point de transition (parce que l'entropie s'exprime par la dérivée de l'énergie de Gibbs par rapport à la température). Dans le cas d'une simple tangence de deux

*) Pour la définition des transitions de phase des premier et deuxième ordres voir p. 256.

courbes (fig. 26, *b*) la transition de phase ne peut pas se produire, car, tant pour $T < T_0$ que pour $T > T_0$, la substance serait constamment dans une seule et même phase. C'est pourquoi les deux courbes, tangentes au point de transition, se coupent (fig. 26, *c*), ce qui conduit à l'égalité non seulement des dérivées premières, mais également des dérivées secondes de l'énergie de Gibbs, c'est-à-dire de l'entropie et de la capacité calorifique. Or, ceci correspond aux transitions de phase du troisième et non du deuxième ordre. Les physiciens allemands E. Justi et M. Laue en ont conclu que les transitions de phase du deuxième ordre sont impossibles.

L'erreur commise par Justi et Laue dans leurs raisonnements et conclusion réside dans l'hypothèse selon laquelle des phases surchauffées et surrefroidies existent lors des transitions de phase du deuxième ordre (de même que lors des transitions de phase du premier ordre), alors qu'en réalité de telles phases ne s'observent pas. C'est pourquoi, sur la courbe de Φ_1 de la figure 26, *b* soit la branche à droite du point de transition, soit celle à gauche de ce point n'existe pas.

Facilité de glissement des patins sur la glace. — On sait que le point de fusion de la glace baisse lorsque la pression augmente. En partant de cette constatation, on expliquait la facilité de glissement des patins sur la glace comme suit : sous la pression de la lame étroite du patin la glace fond à une température inférieure à 0°C, en formant un lubrifiant liquide qui assure le glissement facile des patins sur la glace.

Une telle explication a été donnée il y a près de 100 ans par les physiciens anglais J. Tyndall et O. Reynolds et a été généralement admise [18], bien qu'elle ne corresponde nullement à la réalité.

En effet, comme le montrent les équations de Clausius-Clapeyron pour les transitions de phase du premier ordre, afin que le point de fusion de la glace baisse de quelques degrés, la pression nécessaire est si élevée que la glace n'est pas capable de la supporter. En effet, le volume spécifique de la glace à 0 °C est $v' = 1{,}091$ cm³/g, et celui de l'eau $v'' = 1$ cm³/g. La chaleur de transition de phase est $\lambda = 335$ J/g. On a donc

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v'' - v')} = -135 \cdot 10^5 \text{ Pa/K},$$

c'est-à-dire que pour abaisser de 1 K la température de fusion de la glace il est nécessaire d'augmenter la pression de $135 \cdot 10^5$ Pa. Pour que la glace commence à fondre à —10 °C par exemple, la pression doit être portée en moyenne jusqu'à 135 MPa (la glace ne peut pas résister à une telle pression).

Actuellement, les expériences ont montré d'une manière convaincante que la facilité de glissement sur la glace s'explique par la formation d'un lubrifiant liquide dans le plan de glissement grâce à

la transformation en chaleur du travail fourni par les forces motrices contre le frottement.

Signe de la température thermodynamique. — L. Landau et E. Lifchitz [19] ont donné une démonstration intéressante selon laquelle la température thermodynamique T ne peut être que positive et à $T < 0$ K l'existence des corps à l'état d'équilibre serait en général impossible. Reproduisons cette démonstration.

« Divisons le corps en un grand nombre de parties qui, tout en étant petites, sont macroscopiques et notons M_a, E_a, $\mathbf{P}_a$ la masse, l'énergie et l'impulsion de la a-ième partie du corps. L'entropie S_a de chacune de ces parties dépend de son énergie interne, c'est-à-dire de la différence entre son énergie totale E_a et l'énergie cinétique $P_a^2/(2M_a)$ de son mouvement macroscopique. On peut donc exprimer l'entropie totale d'un corps sous la forme

$$S = \sum_a S_a [E_a - P_a^2/(2M_a)]. \qquad (10,1)$$

En admettant que l'on a affaire à un corps fermé, il y aura conservation de l'énergie, de l'impulsion totale et du moment cinétique total du corps:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a, \ \mathbf{P}_a] = \text{const}, \qquad (10.2)$$

($\mathbf{r}_a$ désigne les rayons vecteurs des différentes parties du corps). A l'état d'équilibre l'entropie totale S du corps considérée en fonction des impulsions $\mathbf{P}_a$, présente un maximum lorsque sont vérifiées les conditions supplémentaires (10,2) ».

Puis, en appliquant la méthode bien connue des multiplicateurs de Lagrange, on trouve les conditions nécessaires et suffisantes du maximum d'entropie en tant que fonction des impulsions et on parvient à la conclusion fort importante que la température thermodynamique ne peut être que positive: $T > 0$ K.

Il résulte de ce qui précède que la démonstration du signe positif de la température thermodynamique est basée sur la proposition qu'à l'état d'équilibre l'entropie d'un corps isolé est maximale. Or, cette proposition découle du second principe de la thermodynamique dans l'hypothèse où $T > 0$ K. Ainsi, on a rigoureusement démontré ce qui a été supposé!

En effet, le second principe donne pour les transformations hors d'équilibre subies par un système isolé (v. § 17)

$$T \, dS > 0,$$

d'où pour $T > 0$ K on tire $dS > 0$; par conséquent, l'entropie d'un système isolé à l'état d'équilibre a sa valeur maximale. Si l'on suppose que $T < 0$ K, on obtient que l'entropie d'un système isolé à

l'état d'équilibre est minimale. Comme il a été montré au § 14, les lois de la thermodynamique ne déterminent pas le signe de la température thermodynamique, elles établissent seulement que dans les transformations en équilibre le signe de T ne change pas. La question du signe, positif ou négatif, à attribuer à T, est à résoudre par convention.

§ 45. Paradoxe de Gibbs. Variation d'entropie dans les transformations hors d'équilibre

Paradoxe de Gibbs. — Dans son ouvrage *Sur l'équilibre des substances hétérogènes* Gibbs a montré que l'augmentation d'entropie due au mélange de gaz différents à température et à pression constantes ne dépend pas de la nature de ces gaz, alors que le mélange de deux masses d'un gaz ne conduit pas à une augmentation d'entropie. Ainsi, le passage du mélange de gaz parfaits classiques, aussi voisins que l'on veut d'après leurs propriétés et séparables de ce mélange, au mélange de gaz identiques provoque une variation discontinue d'entropie

$$\Delta S = 2kN \ln 2, \tag{9.2}$$

où k est la constante de Boltzmann ; N, le nombre d'atomes de chacun de gaz mélangés [v. (3.46)].

D'après Gibbs lui-même, c'est ce saut d'entropie de mélange qui constitue le *paradoxe de Gibbs.*

Or, contrairement à Gibbs, de nombreux auteurs entendent par ce paradoxe non cette variation par saut de l'entropie, mais l'accroissement d'entropie lors du mélange de gaz identiques qui n'existe pas en réalité. Cet accroissement n'apparaît lorsque, pour calculer l'entropie de $\nu = N/N_A$ moles de gaz parfait contenues dans le volume V, on utilise l'expression de la forme

$$S = \nu\,(C_V \ln T + R \ln V + S_0) \tag{9.3}$$

et on considère que S_0 est indépendant de ν (ou de $N = \nu N_A$). En effet, en se servant de (9.3), on obtient qu'avant le mélange de deux portions contenant chacune ν moles d'un même gaz dans les volumes V l'entropie a pour valeur

$$S_I = 2\nu\,(C_V \ln T + R \ln V + S_0),$$

et après le mélange, lorsque tout le gaz de 2ν moles occupe le volume $2V$ elle s'exprime par

$$S_{II} = 2\nu\,(C_V \ln T + R \ln 2V + S_0).$$

Par conséquent, l'accroissement d'entropie lors du mélange de gaz identiques à température et à pression constantes est égal à

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2kN \ln 2. \tag{9.4}$$

Les expressions (9.4) et (9.2) sont identiques, ce qui explique selon toute apparence pourquoi le résultat (9.4) est appelé lui aussi *paradoxe de Gibbs*. Mais un tel paradoxe de Gibbs n'est en réalité qu'un simple malentendu qui se dissipe si on utilise pour l'entropie d'un gaz parfait l'expression (3.40) au lieu de (9.3). Le paradoxe de Gibbs (9.2) subsiste aussi lorsque l'entropie du gaz parfait est calculée à l'aide de l'expression (3.40).

Parfois, en examinant le paradoxe de Gibbs on commet une autre erreur. En utilisant l'expression correcte (3.40) pour l'entropie du gaz et en tenant compte de ce que suivant (3.42) l'entropie de mélange ne dépend pas de la différence entre les gaz, on suppose que l'entropie doit subir un accroissement aussi lors du mélange de gaz identiques et « on appelle cette circonstance le paradoxe de Gibbs » [20]. Une telle interprétation du paradoxe de Gibbs est elle aussi erronée parce que la formule (3.42) est inapplicable au mélange de gaz identiques (v. § 16).

On rencontre aussi des interprétations du paradoxe de Gibbs dans lesquelles, tout en reconnaissant que la formule (3.42) n'est pas applicable pour le mélange de gaz identiques, on calcule néanmoins à l'aide de cette formule l'accroissement d'entropie du système lors du mélange de gaz identiques et on affirme que l'entropie augmente alors que l'état du système reste inchangé, ce qui exprime le paradoxe de Gibbs [21].

Variation d'entropie dans les transformations hors d'équilibre. — Dans un article consacré à la thermodynamique il est démontré que dans certaines transformations hors d'équilibre $dS = \delta Q_{h.e}/T$, de sorte que l'inégalité $dS > \delta Q_{h.e}/T$ n'est pas toujours valable.

Supposons qu'une même quantité de chaleur est fournie à un certain système de volume constant, une fois par voie équilibrée et une autre fois par voie déséquilibrée. Puisque le travail est nul dans les deux cas, on a $dU = \delta Q_{h.e} = \delta Q = T\,dS$, d'où

$$dS = \frac{\delta Q_{h.e}}{T} \tag{9.5}$$

et donc l'inégalité $dS > \delta Q_{h.e}/T$ n'est pas toujours vérifiée.

Dans cette démonstration il est supposé que si le système passe de l'état *1* à l'état *2* par voie équilibrée sans produire de travail ($\delta W = 0$), il peut aussi passer de l'état *1* à l'état *2* par voie déséquilibrée sans accomplir de travail ($\delta W_{h.e} = 0$). Une telle supposition n'est pas justifiée, parce qu'elle est en contradiction avec le second principe de la thermodynamique (v. § 17). Dans les transformations en équilibre et hors d'équilibre considérées, les états finals sont différents et si, pour $\delta W = 0$, dS et δQ se rapportent au passage du système de l'état *1* à l'état *2*, alors, pour $\delta W_{h.e} = 0$, $\delta Q_{h.e}$ se rapporte au passage du système de l'état *1* à un état *3* auquel correspond une variation d'entropie dS'. Suivant le second prin-

cipe, $dS' > \delta Q_{h.e}/T$ et cette inégalité n'est pas en contradiction avec l'égalité (9.5) parce que $\delta Q_{h.e}$ ne se rapporte pas au passage du système de l'état *1* à l'état *2*.

§ 46. Construction de la thermodynamique sur la base du premier principe

Dans un livre de thermodynamique [22] on a tenté de donner « un exposé mathématique d'un nouveau système de thermodynamique » basé sur « l'idée d'identité parfaite de toutes les formes de représentation de toutes les interactions en équilibre indépendamment de leur nature ». Cela signifie que si un système interagit avec l'extérieur par l'intermédiaire de n actions de natures différentes et qu'à chacune des actions correspond sa propre coordonnée x_i et sa propre force X_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) et si, par suite de l'interaction du système avec le milieu extérieur, la coordonnée x_i a subi une variation dx_i, de sorte qu'a été produit un travail élémentaire

$$\delta W_i = X_i dx_i. \qquad (9.6)$$

alors ce travail (changé de signe) est pris comme mesure de toute action du milieu sur le système. Dans le cas d'une action thermique sa mesure sera la quantité de chaleur δQ qui s'exprime suivant (9.6) par

$$\delta Q = T\, dS, \qquad (9.7)$$

où la force thermique est la température T et la coordonnée thermique, l'entropie S.

La variation dU d'énergie interne du système par suite de son interaction avec l'extérieur est égale à la somme des quantités de toutes les actions:

$$dU = \delta Q - \delta W, \qquad (9.8)$$

ce qui représente l'équation du premier principe de la thermodynamique sous sa forme habituelle. Par conséquent, d'après l'ouvrage précité. l'existence de la fonction d'état (de la coordonnée). c'est-à-dire de l'entropie S établie par l'équation (9.7) pour tout système en équilibre, découle directement de l'identité des formes de représentation de toutes les interactions en équilibre indépendamment de leur nature, sans utilisation du second principe pour les processus en équilibre, dont l'expression est, on le sait, l'équation (9.7). En partant de l'équation (9.7), qui n'est valable que pour les processus en équilibre, il est aussi démontré dans ce livre qu'un échange de chaleur hors d'équilibre dans un système isolé s'accompagne toujours d'une augmentation d'entropie. On considère que ce résultat est obtenu sans avoir recours au second principe de la thermodynamique pour

les processus hors d'équilibre et constitue un cas particulier de la tendance générale des interactions hors d'équilibre dans les systèmes isolés.

Ainsi, pour étudier les propriétés thermodynamiques des systèmes on n'aurait pas besoin du second principe dans sa totalité et que c'est seulement le premier principe (9.8) qui exprimerait la loi fondamentale de la thermodynamique. Une telle construction de la thermodynamique est erronée.

Bien qu'elle soit vraie, l'idée que les formes de représentation des mesures quantitatives de toutes les interactions en équilibre sont identiques indépendamment de leur nature ne met pas en évidence la différence fondamentale objectivement existante entre la chaleur et le travail, qui revêt une importance de principe (caractérise la spécificité de l'agitation thermique). C'est précisément cette différence qualitative entre la chaleur et le travail qui est établie par le second principe de la thermodynamique. En effet, si une quantité d'action thermique Q ne peut être transformée par aucun procédé en travail mécanique sans quelque autre changement simultané (compensations), les quantités d'autres actions peuvent être transformées en travail sans de telles restrictions. Il en résulte que pour transformer en travail mécanique une quantité d'action thermique Q on doit obligatoirement avoir recours au fluide moteur, alors que les quantités de toute autre action peuvent être transformées en travail sans l'intermédiaire de fluide moteur. Ce sont les particularités des transformations de chaleur qu'exprime précisément le second principe. Comment peut-on donc bâtir la thermodynamique sans tenir compte de cette particularité, c'est-à-dire sans le second principe de la thermodynamique? Suivant cette loi le rendement d'un moteur thermique ne peut pas être égal à 1 même dans les conditions idéales alors que dans les mêmes conditions le rendement d'un moteur qui transforme, par exemple, l'énergie électrique en travail mécanique (moteur électrique) est égal à 1. D'ailleurs, en réalité, le système considéré de construction de la thermodynamique ne permet aucunement d'établir l'accroissement d'entropie d'un système isolé subissant un échange de chaleur hors d'équilibre. Dans le livre précité, ce résultat est obtenu non sur la base de l'identité des représentations de toutes les interactions en équilibre, mais en utilisant tacitement le second principe de la thermodynamique, ce qui transparaît de la démonstration donnée dans le livre.

Soient deux corps aux températures T_1 et T_2. Supposons que $T_1 > T_2$. Dans un acte élémentaire d'échange de chaleur, le corps *1* cède une quantité de chaleur δQ et le corps *2* la reçoit. Il en résulte une variation d'entropie des corps: $dS_1 < 0$, $dS_2 > 0$. La quantité de chaleur δQ échangée par les corps peut être calculée au moyen des paramètres de ces corps: $-\delta Q = T_1\, dS_1$ et $\delta Q = T_2\, dS_2$, d'où $T_1\, dS_1 = -T_2\, dS_2$ ou $T_1 \mid dS_1 \mid = T_2\, dS_2$ et $dS_2 = (T_1/T_2) \mid dS_1 \mid$.

Puisque par hypothèse $T_1 > T_2$, on a $T_1/T_2 > 1$ et

$$dS_2 > |dS_1|. \tag{9.9}$$

La variation d'entropie dS du système est égale à la somme des variations d'entropie des corps: $dS = dS_1 + dS_2$. En tenant compte de (9.9), on obtient

$$dS > 0, \tag{9.10}$$

c'est-à-dire que l'entropie d'un système isolé qui est le siège d'un échange de chaleur hors d'équilibre évolue toujours en croissant.

Cette conclusion est obtenue dans l'hypothèse où la chaleur passe spontanément d'un corps chaud à un corps froid (un des énoncés du second principe). Dans l'hypothèse contraire, on obtiendrait pour dS une inégalité de signe opposé à celui de (9.10).

§ 47. Les états à température thermodynamique négative sont-ils stables ?

Il y a près de 40 ans d'ici, l'étude de la relaxation paramagnétique dans les cristaux a permis d'établir que dans beaucoup de cas l'ensemble des moments de spin peut être considéré comme un système thermodynamique distinct ne possédant pas de degrés de liberté spatiaux et caractérisé par une température différente de celle de l'échantillon. Une particularité de ce système de spins est le spectre limité, ce qui lui permet de se trouver à des états d'équilibre à température thermodynamique tant positive que négative (v. chap. 7).

Puisque la thermodynamique ne définit la température que pour des systèmes à l'état d'équilibre thermodynamique, cette notion de température est applicable à des états d'équilibre indiqués du système de spins. Pourtant dans plusieurs ouvrages consacrés à la thermodynamique et à la physique moléculaire on peut rencontrer l'affirmation que les états aux températures négatives sont des états hors d'équilibre thermodynamique et instables, que la notion de température leur est inapplicable et que de tels états ne peuvent être caractérisés que de façon formelle comme états à température négative [15]. On affirme, par exemple, que pour tous les systèmes réellement existants les états à température négative ne sont à vrai dire que des états métastables et non des états d'équilibre. En effet, l'état d'un système de spins dont les moments magnétiques sont orientés dans le sens opposé à celui du champ est instable parce qu'il possède un excès d'énergie. Cet état sera détruit pendant le temps caractéristique de transfert d'énergie des degrés de liberté de spins aux degrés de liberté de rotation et de vibration et se transformera en état à température positive, en cédant son excès d'énergie à d'autres degrés de liberté [16].

La thermodynamique des systèmes aux températures négatives a été exposée au chapitre 7. D'après ce qui a été établi dans ce cha-

pitre on peut conclure que toutes les affirmations susmentionnées concernant les systèmes aux températures négatives sont erronées. Les états des systèmes de spins aux températures négatives sont des états d'équilibre, si bien que la notion de température thermodynamique leur est parfaitement applicable. Ces états sont stables, mais, à la différence des systèmes habituels, leur stabilité se caractérise par le maximum d'énergie interne et d'énergie de Gibbs et non par leur minimum (v. § 33). Quant à l'affirmation que les systèmes à température négative se refroidiront s'ils sont mis en contact avec des corps ayant une température positive, on peut remarquer qu'un corps à $t = 10$ °C se refroidira lui aussi s'il est mis en contact avec un thermostat ayant la température $t = 5$ °C, mais cela ne signifie nullement que l'état initial du corps était un état hors d'équilibre et instable. En hiver, l'air chaud dans une chambre close se refroidira lui aussi au bout du temps caractéristique de transfert de chaleur à travers les murs, bien qu'il se trouve constamment à l'état d'équilibre stable. On ne peut pas se représenter les états à température négative comme des états d'une solution aqueuse de sel dans un verre pendant les premières secondes après le retournement, lorsque la densité de la solution est plus forte en haut qu'en bas et le système possède un excédent d'énergie mécanique qui se transforme avec le temps en énergie d'agitation thermique. Lorsque le système est à température négative (v. § 32), il peut être le siège de divers processus réversibles qui sont en principe irréalisables lorsque le système est hors d'équilibre.

En plus des affirmations erronées, énumérées plus haut, relatives aux états à température négative, on démontre également que les signes des températures thermodynamiques ne peuvent différer et donc si l'on a adopté une température positive d'un état quelconque d'un corps quelconque (par exemple, la température du point triple de l'eau est par définition égale à 273,16 K), la température thermodynamique ne peut pas prendre des valeurs négatives. La démonstration correspondante est la suivante [21]. Supposons qu'il existe un corps dont la température thermodynamique T_2 est negative: $T_2 < 0$ K. Utilisons ce corps comme source froide dans la machine de Carnot. Prenons comme source chaude un autre corps dont la température T_1 est positive: $T_1 > 0$ K. Supposons qu'au cours du cycle de Carnot la source chaude a fourni une quantité de chaleur $Q_1 > 0$. La source froide a alors reçu une quantité de chaleur $Q_2 = T_2Q_1/T_1$. Puisque par hypothèse $T_2/T_1 < 0$, on a $Q_2 < 0$. Cela signifie qu'en réalité la source froide a fourni et non pas reçu la chaleur $-Q_2 = |Q_2|$. Dans ce cycle est produit un travail positif $W = Q_1 - Q_2 = Q_1 + |Q_2|$. Considérons que la source chaude et la source froide constituent un seul réservoir de chaleur. Le seul résultat du cycle de Carnot consiste en ce que ce réservoir de chaleur a fourni la quantité de chaleur $Q_1 + |Q_2|$ aux dépens de laquelle a été

produit le travail équivalent $W = Q_1 + |Q_2|$. Mais cela est en contradiction avec le second principe de la thermodynamique et de ce fait l'hypothèse que $T_2 < 0$ K est erronée: la température thermodynamique ne peut pas être négative.

Pour mieux mettre en évidence l'incorrection de cette démonstration, analysons d'abord le problème 3.22 dit de Sommerfeld. Considérons un cycle de Carnot utilisant l'eau comme fluide moteur. Les températures de la source chaude et de la source froide sont égales respectivement à 6 et 2 °C: à 6 °C l'eau subit une détente isotherme et à 2 °C une compression isotherme. Du fait du comportement anormal de l'eau à $t < 4$ °C la chaleur sera fournie aux deux températures et transformée intégralement en travail équivalent, ce qui est en contradiction avec le second principe de la thermodynamique. Quelle en est la cause?

Il est peu probable que quelqu'un puisse interpréter cette contradiction comme l'impossibilité de l'état d'équilibre de l'eau à 2 °C. Comme le montre la solution de ce problème, la contradiction avec le second principe résulte du fait que le cycle de Carnot considéré est irréalisable parce que pour l'eau il n'existe pas d'adiabatique joignant les isothermes de $t_1 = 6$ °C et $t_2 = 2$ °C.

Une situation analogue se présente aussi dans la démonstration donnée plus haut de l'impossibilité de la température thermodynamique négative. Le cycle de Carnot considéré dans cette démonstration est impossible à réaliser parce qu'il n'existe pas de passage adiabatique en équilibre d'un état à température négative à un état à température positive (v. § 31).

PROBLÈMES

9.1. Des premier et second principes de la thermodynamique il ressort que

$$\delta Q = C_V \, dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV.$$

On en conclut qu'à $T = 0$ K les transformations isothermes s'effectuent sans échange de chaleur ($\delta Q = 0$) et que des premier et second principes il découle de façon univoque que l'isotherme zéro se confond avec l'adiabatique. Pourquoi cette conclusion est-elle erronée?

9.2. La coïncidence entre l'isotherme zéro et l'adiabatique résulte du troisième principe de la thermodynamique, elle ne peut pas être démontrée sur la base des premier et second principes. On le « démontre » pourtant dans certains ouvrages. Indiquer l'erreur commise dans l'une de ces démonstrations [23]: traçons en coordonnées S et T une isotherme AB (fig. 27) et faisons-la tendre vers l'axe des entropies S. Alors $\delta Q \to 0$. Par conséquent, on peut conclure que $\delta Q \to 0$ quand $T \to 0$ K en ignorant complètement le troisième principe.

9.3. Suivant les idées actuelles la capacité calorifique C_V au point critique de liquide-vapeur est égale à l'infini. La thermodynamique admet tant $C_V^c = \infty$ que $C_V^c = C^{te}$ (v. § 54). Mais les années 1978-1980 ont vu apparaître des articles dans lesquels on démontre que l'hypothèse de $C_V^c = \infty$ conduit à la non-observation du premier principe de la thermodynamique au point critique et de ce fait

n'est pas en principe jusitifée [24]. Cette démonstration est la suivante: « On sait que la condition de satisfaction du premier principe est l'égalité à l'unité du jacobien de transformation $D = \partial (p, V)/\partial (T, S)$ puisqu'à partir de $\oint dU = \oint T\,dS - \oint p\,dV = 0$ on obtient $\oint T\,dS = \oint p\,dV$ et donc

$$\frac{\oint p\,dV}{\oint T\,dS} = \frac{\partial (p, V)}{\partial (T, S)} = 1$$

conformément au sens géométrique du jacobien en tant que coefficient de transformation des surfaces élémentaires lorsqu'on passe des coordonnées p, V aux coordonnées T, S. Mais la condition $C_V = \infty$ signifie que la tangente à l'isochore critique dans le plan T, S se confond avec la tangente à l'isobare critique, ce qui conduit à la dégénérescence du jacobien de transformation parce que la surface élémentaire au sommet de l'angle droit formé entre l'isochore critique et l'isobare critique dans le plan p, V disparaît dans le plan T, S».

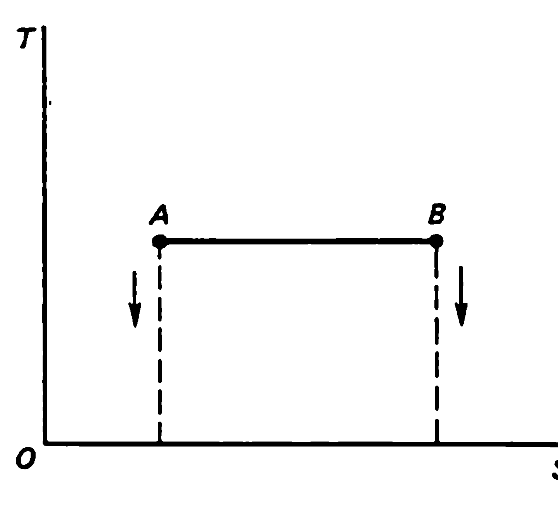


Fig. 27

Montrer l'incorrection de cette démonstration.

9.4. Dans le livre de L. Kamké, K. Kremer *Bases physiques des unités de mesures* (Moscou, 1980, § 9.5) on démontre que le cycle de Carnot n'est pas le seul à rendement $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$. Le même rendement est propre au cycle de Stirling sur lequel est basé le fonctionnement du moteur à air et de la machine frigorifique à gaz de Philips. Ce cycle comporte deux changements d'état isochores entre la détente isotherme à T_1 et la compression isotherme à T_2. Dans la première phase isochore, le fluide moteur (on considère un gaz parfait) de volume V_2 se refroidit de T_1 à T_2 en cédant une quantité de chaleur bien déterminée. Au cours de la phase isochore inverse $4 \to 1$ la même quantité de chaleur est dépensée pour échauffer le fluide moteur de T_2 à T_1 dans le volume V_1. A la différence du cycle de Carnot dans lequel la chaleur n'est ni fournie, ni enlevée au cours des phases correspondantes (adiabatiques), dans le cycle de Stirling la chaleur est cédée et ensuite absorbée de nouveau. De même que dans le cycle de Carnot, le rendement se détermine uniquement par la quantité de chaleur $Q_1 = \nu R T_1 \ln (V_2/V_1)$ absorbée à la température T_1 et la quantité de chaleur $Q_2 = \nu R T_2 \ln (V_2/V_1)$ cédée à la température T_2, c'est-à-dire que pour un gaz parfait on a

$$\eta_{\text{Stirling}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{\nu R (T_1 - T_2) \ln (V_2/V_1)}{\nu R T_1 \ln (V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}}$$

(v. fig. 53). Montrer l'incorrection de cette démonstration.

PARTIE II

APPLICATIONS DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE 10

THERMODYNAMIQUE DES DIFFÉRENTS SYSTÈMES PHYSIQUES

Au cours de la première partie, en exposant les bases théoriques de la thermodynamique, nous avons déjà indiqué certaines de ses applications. Maintenant nous allons examiner consécutivement toute une série d'applications de la thermodynamique à l'étude des propriétés des divers systèmes les plus importantes du point de vue physique.

●

§ 48. Thermodynamique des piles hydro-électriques et des piles à combustibles. Détermination de l'affinité chimique

L'équation de Gibbs-Helmholtz (5.29) et (5.30) peut être mise sous une forme légèrement modifiée, plus commode pour les applications.

Si un système passe par voie isotherme d'un état T, V_1 d'énergie de Helmholtz $F_1 = U_1 + T\,(\partial F_1/\partial T)_V$ à un état T, V_2 d'énergie de Helmholtz $F_2 = U_2 + T\,(\partial F_2/\partial T)_V$, la diminution de l'énergie de Helmholtz du système

$$F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T\left[\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T}\right]_V$$

est égale au travail W effectué par le système et donc

$$W = -\Delta U + T\,(\partial W/\partial T)_V.$$

La diminution de l'énergie interne $U_1 - U_2 = -\Delta U$ peut être déterminée expérimentalement, lorsque le système passe de l'état d'énergie U_1 à l'état d'énergie U_2 sans produire de travail (à volume V et autres paramètres externes a_i constants dans le cas d'un système complexe). Dans ce cas elle est égale à $-\Delta U = -Q = Q_V$,

c'est-à-dire à la quantité de chaleur dégagée ou à l'effet thermique de la transformation (par exemple, à l'effet thermique de la réaction dans la bombe calorimétrique de Berthelot). C'est ainsi qu'on obtient l'équation de Gibbs-Helmholtz pour le travail total du système (contre toutes les forces) dans toute transformation isotherme:

$$W = Q_V + T\,(\partial W/\partial T)_V. \qquad (10.1)$$

Pour déterminer le travail du système contre les forces non mécaniques (par exemple, électriques), considérons une transformation isotherme à pression constante. Suivant la formule (5.30) on a

$$\Phi = H + T\,(\partial \Phi/\partial T)_p.$$

Lorsque le système passe par voie isobare-isotherme de l'état *1* à l'état *2*, la diminution de l'énergie de Gibbs est égale à

$$\Phi_1 - \Phi_2 = H_1 - H_2 + T\left(\frac{\partial(\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial T}\right)_p.$$

Mais $-(\Phi_2 - \Phi_1)_{T,\,p} = W_{\text{nm}}$, et la différence $H_1 - H_2$ peut être déterminée expérimentalement lorsque le système passe de l'état d'enthalpie H_1 à l'état d'enthalpie H_2 sans travail des forces non mécaniques. Dans un tel cas la différence d'enthalpie est égale à $H_1 - H_2 = U_1 - U_2 + p\,(V_1 - V_2) = -Q = Q_p$, c'est-à-dire à l'effet thermiques de la transformation isobare.

L'équation de Gibbs-Helmholtz pour le travail non mécanique du système dans la transformation isobare-isotherme prend finalement la forme suivante:

$$W = Q_p + T\,(\partial W/\partial T)_p. \qquad (10.2)$$

Thermodynamique des piles hydro-électriques et des piles à combustibles. — Appliquons l'équation (10.2) aux générateurs électrochimiques, c'est-à-dire aux piles hydro-électriques et aux piles à combustibles. A cet effet, établissons la relation entre la f.é.m. d'une pile et l'effet thermique de la réaction qui se déroule dans la pile lors de son fonctionnement dans le cas où la variation de son énergie interne est dépensée non pour le dégagement de chaleur mais pour le travail des forces électriques.

Considérons une pile réversible dans laquelle le passage du courant électrique en sens opposé donne lieu à des réactions chimiques inverses (une pile Daniell, par exemple). Lorsque les courants sont peu intenses, la chaleur Joule, proportionnelle au carré de l'intensité de courant, est une grandeur du second ordre de petitesse, si bien que le processus de passage du courant dans la pile peut être considéré comme thermodynamiquement réversible. Le travail de la pile parcourue par une charge électrique e est égal à $e\mathscr{E}$. La diminution de l'énergie interne est égale à l'effet thermique de la réaction sous la pression atmosphérique constante Q_p, et l'équation (10.2) donne

$e\mathcal{E} = Q_p + Te\,(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p$ et

$$\mathcal{E} = q_p + T\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p, \qquad (10.3)$$

où $q_p = Q_p/e$ est l'effet thermique rapporté à la charge.

L'expression (10.3), dite *équation de Helmholtz pour la pile hydro-électrique*, montre que la f.é.m. de la pile peut être tant supérieure qu'inférieure à la variation de l'énergie interne q_p suivant le signe du coefficient de température de la f.é.m. $(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p$.

Le terme $T\,(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p$ détermine la quantité de chaleur prise par la pile au milieu extérieur lorsqu'elle est traversée par une charge unité. En effet, suivant le premier principe, la quantité de chaleur Q fournie au système (pile) durant le temps de passage de la charge e à pression constante est égale à la somme de la variation ΔH de son enthalpie et du travail produit par les forces non mécaniques du système (de la pile) $e\mathcal{E}$:

$$Q = \Delta H + e\,\mathcal{E},$$

d'où la quantité de chaleur absorbée par la pile lors du passage de la charge unité

$$\frac{Q}{e} = \frac{\Delta H}{e} + \mathcal{E} = -q_p + \mathcal{E}$$

ce qui d'après l'équation (10.3) est égal à $T\,(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p$.

Si la f.é.m. d'une pile augmente avec la température $[(\partial\mathcal{E}/\partial T)_p > > 0]$, alors la pile fermée effectue du travail non seulement aux dépens d'une diminution de l'énergie interne lors de la réaction mais également aux frais de la chaleur reçue de la part du milieu extérieur*) [v. (10.3)]. Si une telle pile fonctionne adiabatiquement, elle se refroidira.

Au contraire, si le coefficient de température de f.é.m. est négatif $[(\partial\mathcal{E}/\partial T) < 0]$, l'énergie chimique de la pile se transforme partiellement en travail, partiellement elle est dépensée pour élever la température lors du fonctionnement dans des conditions adiabatiques ou est cédée sous forme de chaleur au milieu ambiant lors du fontionnement dans des conditions isothermes.

Suivant les lois de l'électrolyse de Faraday la quantité d'électricité e ayant traversé la pile est proportionnelle au nombre n de moles de l'électrolyte ayant réagi et à la valence Z de l'ion qui transporte la charge:

$$e = FnZ,$$

où F = 96 500 C/mol est la constante de Faraday.

*) Le rendement d'une telle pile (rapport du travail à l'effet thermique de la réaction) est supérieur à l'unité.

L'équation de Helmholtz (10.3) prend donc la forme suivante:

$$\mathscr{E} = \frac{Q_p}{ZF} + T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_p,$$

où Q_p est l'effet thermique par mole de substance réagissante. [Pour la variation de la f.é.m. d'une pile en fonction de la pression extérieure voir le problème (10.2).]

Les piles hydro-électriques assurent une transformation directe de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. Malheureusement, ces piles ne présentent pas d'intérêt pour l'énergétique parce que leur combustible principal (électrodes métalliques) est coûteux et la durée de vie est insuffisante. Ces derniers temps, les recherches tant théoriques qu'expérimentales ont permis de réaliser des générateurs électrochimiques sous forme de piles à combustibles utilisant un combustible ordinaire (houille, coke, gaz naturels, essence, gas-oil, etc.). De même que dans les piles hydro-électriques, dans les piles à combustibles les électrodes auxquelles sont amenés le combustible et le comburant sont séparées par un électrolyte conducteur d'ions. Le combustible est amené de manière continue vers l'anode et le comburant (l'oxygène ou l'air), vers la cathode. L'ionisation des atomes de combustible et de comburant qui en résulte fait naître une f.é.m. entre les électrodes.

Le rendement des piles à combustibles est près de deux fois plus élevé que celui des installations de force motrice modernes les plus perfectionnées, ce qui laisse penser que ce type de générateurs électrochimiques a un grand avenir. En attendant, le prix de revient de l'énergie électrique produite par les piles à combustibles actuelles est encore suffisamment élevé, de sorte que pour l'instant ces générateurs ne trouvent que des applications militaires et cosmiques. Cela s'explique par la nécessité de faire passer le combustible à l'état ionique, d'assurer une grande vitesse d'oxydation, d'utiliser des électrodes de haute conductibilité électrique et de haute résistance à la corrosion ainsi que par l'exigence de haute stabilité de fonctionnement de l'électrolyte.

Calcul de l'affinité chimique. — Comme il a été indiqué plus haut (v. § 21), l'établissement du troisième principe de la thermodynamique est lié à la détermination de l'affinité chimique. On entend par affinité chimique la faculté des substances de réagir chimiquement l'une avec l'autre. L'affinité chimique détermine donc l'action des forces chimiques des substances qui entrent en réaction. Le problème de l'affinité chimique consistait à déterminer la mesure quantitative de cette affinité. Ce problème a été résolu pour la première fois par P. Berthelot et H. Thomsen. Puisque de nombreuses réactions se déroulent, comme on le sait, avec dégagement de la chaleur, Berthelot et Thomsen ont énoncé le principe suivant lequel l'affinité chimique a pour mesure la quantité de chaleur dégagée dans la réaction.

Malgré son apparente vraisemblance le principe de Berthelot-Thomsen ne peut pas être adopté pour résoudre le problème de l'affinité chimique. Le fait est qu'en plus des réactions exothermiques qui dégagent de la chaleur il existe

encore des réactions endothermiques qui en absorbent. D'après Thomsen et Berthelot, ceci correspondrait à une affinité chimique négative, ce qui est dénué de sens.

Une interprétation correcte de l'affinité chimique a été donnée pour la première fois par Van't Hoff. Il a indiqué que le travail W_{nm} effectué contre les forces chimiques étant déterminé par la diminution de l'énergie de Gibbs Φ dans les transformations isothermes-isobares, l'affinité chimique doit être mesurée non par l'effet thermique Q, mais par la diminution de Φ à $T = C^{te}$ et $p = C^{te}$ (ou par la diminution de l'énergie libre F à $T = C^{te}$, déduction faite du travail dépensé pour la variation du volume, car $\delta W_{nm} = \delta W - p\,dV$, où δW est le travail total produit lors du passage isotherme d'un état à un autre).

Comme nous l'avons vu, dans une pile hydro-électrique le travail des forces chimiques de la réaction se détermine par la f.é.m. $\mathscr{E}$ de la pile, si bien que $\mathscr{E}$. d'une pile réversible sert de mesure de l'affinité chimique qui provoque une réaction dans la pile. En mesurant $\mathscr{E}$, nous déterminons donc l'affinité chimique.

Ce procédé de mesure de l'affinité est un des plus précis. Son application est pourtant limitée par des réactions relativement peu nombreuses. Quant au cas général, la détermination de l'affinité se ramène à l'intégration de l'équation de Gibbs-Helmholtz (10.2) ou (10.1), qui donne le résultat suivant [v. (5.35)] :

$$W = W_0 - T \int_0^T \frac{Q_p - Q_0}{T^2}\, dT + IT. \tag{10.4}$$

La constante I, thermodynamiquement indéterminée, qui entre dans l'expression (10.4) ne permet pas de trouver la valeur absolue de l'affinité chimique.

Ce sont les recherches expérimentales, stimulées par le désir de surmonter cette difficulté, qui ont abouti finalement à l'établissement du troisième principe de la thermodynamique. Proposons-nous de trouver I en utilisant ce principe.

Suivant le troisième principe (4.1)

$$\lim_{T \to 0\,K} (S_2 - S_1) = 0$$

ou encore, puisque $S = -(\partial\Phi/\partial T)_p$,

$$\lim_{T \to 0\,K} \Delta S = -\lim_{T \to 0\,K} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta\Phi)_p = \lim_{T \to 0\,K} \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = 0. \tag{10.5}$$

Cela signifie que pour $T \to 0$ K l'équation (10.2) donne $W_0 = Q_0$. En outre,

$$\lim_{T \to 0\,K} \frac{\partial Q_p}{\partial T} = 0 \tag{10.6}$$

parce que d'après la formule de Kirchhoff $\partial Q_p/\partial T$ est égale à la somme algébrique des capacités calorifiques C_p des substances réagissantes (v. problème 2.3), et suivant le troisième principe $C_p \to 0$ lorsque $T \to 0$ K.

Les expressions (10.5) et (10.6) permettent de déterminer I.

En suivant Nernst, développons l'effet thermique Q à basse température en une série de puissances *): $Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots$, d'où il vient

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 + \ldots.$$

En utilisant la limite (10.6), on trouve $\alpha = 0$. Par conséquent,

$$Q = Q_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \ldots. \tag{10.7}$$

*) Cela est évidemment justifié pour des systèmes condensés.

Si l'on reporte la formule (10.7) dans l'expression (10.4), on obtient *)

$$W = Q_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2}\gamma T^3 - \ldots + IT,$$

d'où

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = -2\beta T - \frac{3}{2}\gamma T^2 - \ldots + I$$

et suivant l'expression (10.5), $I = 0$.

Ainsi, on a finalement pour l'affinité chimique l'expression suivante:

$$W = Q_0 - T\int_0^T \frac{Q - Q_0}{T^2}\, dT$$

et pour Q défini par l'expression (10.7):

$$W = Q_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2}\gamma T^3 + \ldots$$

Les courbes représentatives des fonctions $Q(T)$ et $W(T)$ sont données par

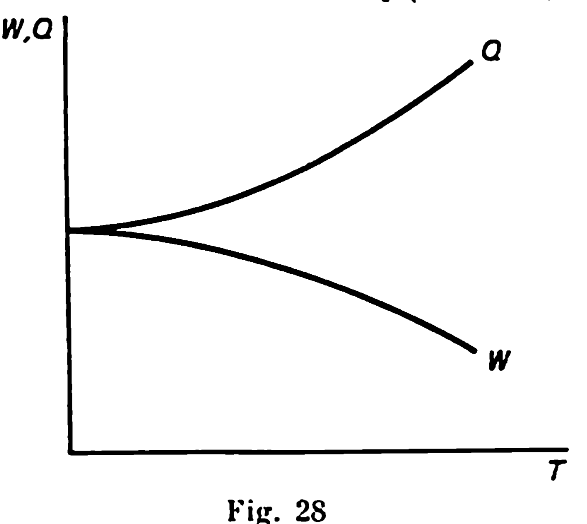


Fig. 28

la figure 28. Conformément aux équations (10.5) et (10.6), les courbes $Q(T)$ et $W(T)$ touchent l'une l'autre près du point 0 K et leur tangente commune est horizontale.

§ 49. Refroidissement du gaz pendant des détentes adiabatiques réversible et irréversible

Un des problèmes pratiques bien importants est celui de la liquéfaction des gaz. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de réduire la vitesse de mouvement des molécules de gaz et de les rap-

*) Nernst a utilisé la solution de l'équation (10.2)

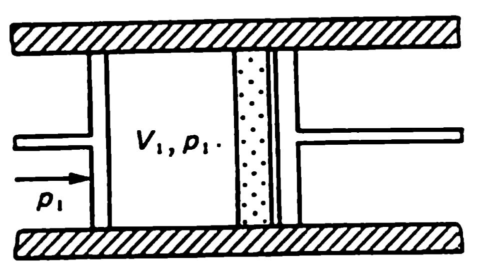
$$W = -T\int \frac{Q_p}{T^2}\, dT + IT,$$

qui conduit à $I = 0$ (dans l'intégrale la constante d'intégration est omise).

procher. Le rapprochement des molécules s'obtient par la compression du gaz à l'aide de compresseurs. Pour réduire la température du gaz on lui fait effectuer un travail lors d'une détente adiabatique. Cette détente peut être tant irréversible que réversible. Examinons le refroidissement du gaz dans les deux cas.

Effet Joule-Thomson. — La variation de température pendant une détente adiabatique irréversible se produit, comme nous le verrons, par suite de l'écart que les gaz réels présentent par rapport aux gaz parfaits et porte le nom d'*effet Joule-Thomson.*

Examinons la théorie de cet effet. Dans un cylindre adiabatiquement isolé (calorifugé) (fig. 29) le gaz se détend à travers un tampon poreux *) de la pression p_1 jusqu'à la pression plus basse p_2. Une telle détente du gaz avec une chute de pression ($\Delta p = p_2 - p_1 < 0$) entraîne une variation de température. Ce phénomène est appelé *effet Joule-Thomson différentiel* si la chute de pression est petite ($|\Delta p|/p_1 \ll 1$) et *effet Joule-Thomson intégral* si la chute de pression est élevée.



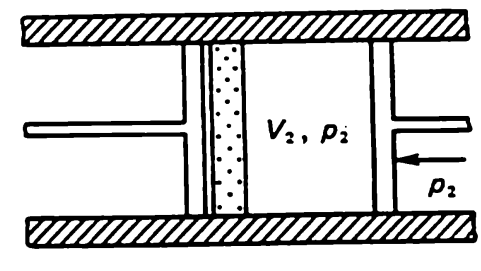
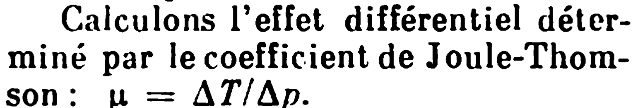


Fig. 29



Calculons l'effet différentiel déterminé par le coefficient de Joule-Thomson : $\mu = \Delta T/\Delta p$.

Puisque le processus est adiabatique et l'énergie cinétique du gaz et les pertes par frottement dans la cloison poreuse sont négligeables à faible vitesse d'écoulement (étant proportionnelles au carré de cette vitesse), et compte tenu de ce que le travail est effectué à droite de la cloison par le gaz et à gauche de la cloison sur le gaz, le premier principe donne : $Q = U_2 - U_1 + p_2V_2 - p_1V_1 = 0$ d'où il vient

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

ou $H_1 = H_2$, c'est-à-dire que le processus de Joule-Thomson est un processus isenthalpique :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0.$$

Cette circonstance permet de déterminer facilement le coefficient μ.

En effet, puisque $\Delta H = 0$ et Δp et ΔT dans l'effet Joule-Thomson différentiel sont petits, on a à des termes linéaires près, $\Delta H =$

*) Par suite du frottement dans cette cloison, l'écoulement n'est pas turbulent et le gaz est homogène de part et d'autre de la cloison.

$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p$, d'où

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta p} = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}.$$

De l'expression $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p$ on trouve

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p.$$

En tenant compte que $\mathrm{d}\Phi = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p$, on a $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, et donc

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}, \tag{10.8}$$

où $(\partial V/\partial T)_p$ peut être déterminé à partir de l'équation d'état.

Pour un gaz parfait $V = RT/p$, $(\partial V/\partial T)_p = R/p$ et la formule (10.8) donne $\Delta T = 0$ K.

Dans le cas d'un gaz de Van der Waals, en dérivant l'équation

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT$$

par rapport à T à p constant, on trouve

$$-\frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (V - b) + \left(p + \frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R,$$

d'où

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + a/V^2 - 2a(V-b)/V^3} = \frac{R(V-b)}{RT - 2a(V-b)^2/V^3}. \tag{10.9}$$

En supposant que le gaz n'est pas très dense et en rejetant dans les relations (10.9) les grandeurs de second ordre de petitesse par rapport à a et b, on obtient

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{V-b}{1-2a/(RTV)} = (V-b)\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right) \approx$$

$$\approx V + \frac{2a}{RT} - b. \tag{10.10}$$

Si l'on reporte la formule (10.10) dans la formule (10.8), on trouve

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{2a/(RT) - b}{C_p}.$$

Cette expression permet de conclure que :

a) la variation de température du gaz de Van der Waals lors d'une détente adiabatique irréversible est due à son écart aux gaz parfaits ($a \neq 0$, $b \neq 0$) ;

b) pour un gaz peu dense l'effet Joule-Thomson dépend de la relation entre les grandeurs a et b qui ont des influences opposées sur le signe de cet effet;

c) si les forces d'interaction entre les molécules sont grandes, de sorte que la correction de pression est prépondérante et b peut être pris comme égal à zéro, on a

$$\frac{\Delta T}{\Delta p}=\frac{2a}{RTC_p}>0,$$

c'est-à-dire que le gaz se refroidira ($\Delta T<0\,\mathrm{K}$ parce que $\Delta p<0$);

d) si les forces d'interaction entre les molécules sont faibles ($a\to 0$), et la correction de volume l'emporte, on a

$$\frac{\Delta T}{\Delta p}=-\frac{b}{C_p}<0,$$

c'est-à-dire que le gaz s'échauffe ($\Delta T>0\,\mathrm{K}$).

Dans le premier cas ($b\to 0$), pendant toute la durée de passage d'une région dans l'autre le gaz en détente produit le travail $p_2V_2-p_1V_1>0$ aux dépens d'une diminution de son énergie interne: le gaz se refroidit. Dans le second cas ($a\to 0$), le travail total effectué sur le gaz $p_1V_1-p_2V_2>0$ est dépensé pour augmenter l'énergie interne du gaz: le gaz s'échauffe;

e) à une certaine température du gaz réel le coefficient $\mu=0$ et le gaz se comporte dans le processus de Joule-Thomson comme un gaz parfait. Ceci aura lieu [v. (10.8)] dans le cas général pour

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V=0, \tag{10.11}$$

et dans le cas d'un gaz de Van der Waals pas très dense lorsque $2a/(RT)-b=0$, à la température

$$T_i=2a/(Rb)$$

que l'on appelle *température d'inversion*. A cette température l'effet Joule-Thomson change de signe: aux températures inférieures à celle d'inversion l'effet est posiitif ($\mu>0$, le gaz se refroidit), aux températures supérieures à T_i l'effet est négatif ($\mu<0$, le gaz s'échauffe). La température d'inversion est pour tous les gaz nettement supérieure à la température critique. Le lieu des points d'inversion déterminés par l'équation (10.11) pour une substance donnée est appelé *courbe d'inversion.*

Pour l'hydrogène et les gaz inertes, les forces de cohésion entre les particules sont faibles, si bien qu'aux températures ordinaires ces gaz s'échauffent. La température d'inversion de l'hydrogène est de -57 °C; la température d'inversion la plus basse égale à $-249{,}4$ °C est celle de l'hélium (sous la pression atmosphérique normale). Pour pouvoir refroidir l'hélium par la méthode de Joule-

Thomson il est nécessaire au préalable de porter sa température à une valeur inférieure à —249,4 °C, ce qu'on obtient à l'aide de l'hydrogène bouillant.

La théorie exacte, qui n'admet pas la petitesse des corrections a/V^2 et b, conduit à la conclusion sur l'existence, pour une pression donnée, de deux points d'inversion: l'un supérieur, T_i^s, et l'autre inférieur, T_i^i, ce dernier étant situé pour la plupart des gaz dans la région de l'état liquide (v. problème 10.3). Dans le cas de fortes chutes de pression, l'effet Joule-Thomson intégral se détermine par la formule

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H dp,$$

où la pression finale p_2 est en pratique voisine de la pression atmosphérique. La dérivation de cette formule par rapport à p_1 montre que l'effet intégral de refroidissement est maximal pour une pression initiale déterminée par l'équation

$$(\Delta T/\Delta p)_H = 0,$$

c'est-à-dire lorsque l'état initial p_1, T_1 se situe sur la courbe d'inversion correspondant à l'effet Joule-Thomson différentiel.

Refroidissement du gaz pendant une détente adiabatique réversible. — Examinons le refroidissement du gaz dans la détente adiabatique réversible avec production de travail extérieur. L'organe des machines frigorifiques dans lequel est produit ce travail s'appelle *détendeur*; sa pièce principale (le piston) est mise en mouvement par le gaz à refroidir.

C'est déjà au tout début du XXe siècle qu'on a cherché à perfectionner les machines pour le refroidissement profond et en particulier à remplacer les moteurs à piston par des turbines qui sont plus économiques et de rendement meilleur. Pendant longtemps on n'y est pas parvenu parce qu'on faisait tous les calculs des turbines relativement à la vapeur. Or, si l'air est refroidi à des basses températures, il devient si dense que ses propriétés s'approchent plus de celles du liquide que de celles de la vapeur. En tenant compte de cette circonstance, on a mis au point en 1935 un turbodétendeur (turbodépresseur) du type turbine hydraulique et non turbine à vapeur, avec un rendement supérieur à 0,85 [25].

L'introduction dans le détendeur d'une turbine, au lieu d'un moteur à piston, et d'un turbocompresseur, au lieu d'un compresseur multiétagé qui comprimait le gaz jusqu'à quelques dizaines de mégapascals dans les anciennes installations, a permis d'assurer la liquéfaction des gaz sous une pression relativement basse (0,6 à 0,8 MPa).

La variation de température du gaz dans la détente adiabatique réversible est facile à déterminer. De l'expression

$$\delta Q = dU + p\,dV = dH - V\,dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp = 0$$

on trouve $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V - (\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$ ou

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T\,(\partial V/\partial T)_p}{C_p}. \tag{10.12}$$

Puisque pour tout gaz $(\partial V/\partial T)_p > 0$, pendant la détente adiabatique réversible $(\partial T/\partial p)_S > 0$, c'est-à-dire que le gaz se refroidit toujours ($dT < 0$ parce que $dp < 0$) quelle que soit la forme de son équation d'état. C'est là que réside l'avantage de principe que présente la détente adiabatique réversible des gaz pour leur refroidissement et leur liquéfaction par rapport à la méthode de Joule-Thomson.

Toutefois, en raison des difficultés techniques que présente la réalisation de la détente adiabatique réversible à basse température c'est la méthode de la détente irréversible du gaz qui reste actuellement la méthode principale de refroidissement et de liquéfaction des gaz.

§ 50. Thermodynamique des corps diélectriques et magnétiques

Etudions le comportement des systèmes physiques qui, en plus de la pression, sont encore soumis à des forces non mécaniques, par exemple électriques ou magnétiques. Comme nous le verrons plus loin, il existe des expressions différentes pour l'énergie interne et le travail de polarisation d'un diélectrique. La question du choix de l'expression à utiliser est sans importance parce que toutes les expressions conduisent aux mêmes résultats concernant les propriétés des diélectriques.

Equations fondamentales de la thermodynamique pour les diélectriques et les magnétiques. — On sait que pour tout diélectrique le travail élémentaire rapporté à son volume et produit lors du mouvement des charges créatrices du champ s'exprime par

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{E},\ d\mathbf{D}) \tag{10.13}$$

et pour un diélectrique isotrope, par $\delta W = -\frac{1}{4\pi} E\,dD$.

La grandeur D qui intervient dans ces expressions comme un paramètre externe ne l'est pas pour le diélectrique lui-même. C'est pourquoi δW n'est pas le travail de polarisation du diélectrique au

sens propre, c'est-à-dire au sens du travail dépensé pour la réalisation de la polarisation lors de l'écartement des charges dans les molécules du diélectrique et de la formation d'une orientation préférentielle de ces molécules *). Pour déterminer le travail de polarisation du diélectrique au sens propre, mettons l'expression (10.13) sous une forme dans laquelle la variable indépendante est représentée par un paramètre externe du diélectrique, à savoir par l'intensité **E** de champ électrique. Vu qu'à ce paramètre externe correspondent deux paramètres internes (électriques) du diélectrique, qui sont la polarisation **P** et le vecteur déplacement électrique (induction) **D**, la transformation recherchée de l'expression (10.13) peut être effectuée par deux procédés:

$$\delta W = -\mathrm{d}\left(\frac{F^2}{8\pi}\right) - \mathrm{d}(PE) + P\,\mathrm{d}E, \qquad (10.13')$$

$$\delta W' = -\mathrm{d}\left(\frac{E^2}{4\pi}\right) - \mathrm{d}(PE) + \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E. \qquad (10.13'')$$

Le premier terme au second membre de l'expression (10.13′) peut être interprété comme le travail d'excitation du champ électrique dans le vide, le deuxième terme comme le travail effectué contre le champ électrique extérieur, et le troisième terme comme le travail de polarisation au sens propre lorsque le paramètre interne du diélectrique, conjugué de son paramètre externe E, est la *polarisation* électrique P. D'une manière analogue, le troisième terme au second membre de l'expression (10.13″) peut être interprété comme le travail de polarisation au sens propre lorsque D est un paramètre interne du diélectrique conjugué de E.

Toutefois, vu que la polarisation du diélectrique dans un champ implique obligatoirement l'apparition de l'énergie potentielle $-PE$ du diélectrique dans ce champ, on convient généralement de prendre pour le *travail de polarisation* du diélectrique au sens propre la grandeur

$$\delta W_{\mathrm{pr}} = P\,\mathrm{d}E + \mathrm{d}(-PE) = \delta W + \mathrm{d}\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) = -E\,\mathrm{d}P. \qquad (10.14)$$

Dans ce cas le travail de polarisation $P\,\mathrm{d}E$ est égal à la somme du travail de polarisation propre W_{pr} et du travail $\mathrm{d}\,(PE)$ contre le champ extérieur:

$$\delta W_{\mathrm{p}} = P\,\mathrm{d}E \quad (a = E,\ A = P). \qquad (10.15)$$

Le travail de polarisation $D\mathrm{d}E/(4\pi)$ est égal à la différence entre le travail δW_{p} et le travail $-\mathrm{d}\,[E^2/(8\pi)]$ d'excitation du champ dans le vide:

$$\delta W' = \frac{1}{4\pi} D\,\mathrm{d}E \quad \left(a = E,\ A = \frac{1}{4\pi} D\right). \qquad (10.16)$$

---

*) L'expression (10.13) exprime le travail d'un certain système élargi pareil au travail (5.22) d'un système constitué par un gaz et un piston avec poids.

D'une manière analogue, on a pour un magnétique

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} H\,dB, \quad \delta W_{pr} = -H\,dJ, \qquad (10.17)$$

$$\delta W_p = J\,dH, \quad \delta W' = \frac{1}{4\pi} B\,dH.$$

Ainsi, l'*équation fondamentale de la thermodynamique* pour un diélectrique dans un champ électrique sera de la forme:

a) avec la variable indépendante (électrique) D

$$T\,dS = dU + p\,dV - \frac{1}{4\pi} E\,dD; \qquad (10.18)$$

b) avec la variable indépendante P

$$T\,dS = dU_{pr} + p\,dV - E\,dP, \qquad (10.19)$$

où $U_{pr} = U - E^2/(8\pi)$ est l'énergie interne « propre » *) par unité de volume du diélectrique (U diminuée de l'énergie du champ dans le vide);

c) avec la variable indépendante E, lorsque son conjugué est la polarisation P,

$$T\,dS = dU_p + p\,dV + P\,dE, \qquad (10.20)$$

où $U_p = U_{pr} + (-PE)$ est la somme de l'énergie interne propre de polarisation du diélectrique et de son énergie potentielle dans le champ électrique;

d) avec la variable indépendante E, lorsque son conjugué est le déplacement électrique D,

$$T\,dS = dU' + p\,dV + \frac{1}{4\pi} D\,dE \qquad (10.21)$$

où $U' = U - ED/(4\pi) = U_p - E^2/(4\pi)$ est l'énergie interne du diélectrique compte tenu de son énergie potentielle dans le champ diminuée de l'énergie du champ dans le vide.

Le choix d'une variable indépendante ou d'une autre dépend du caractère du problème à résoudre et correspond à l'étude du système avec une énergie interne déterminée U, U_{pr}, U_p, U'.

Des équations analogues peuvent être obtenues pour les magnétiques par une simple substitution des grandeurs magnétiques aux grandeurs électriques.

En faisant usage de l'une quelconque des équations fondamentales (10.18) à (10.21) de la thermodynamique pour les diélectriques, on peut obtenir aisément les expressions pour les différentielles des potentiels thermodynamiques. C'est ainsi qu'à partir de l'équa-

*) L'appellation « propre » donnée à l'énergie interne $U_{pr} = U - E^2/(8\pi)$ est une appellation conventionnelle parce que E est l'intensité du champ déjà modifiée par suite de la présence du diélectrique.

tion (10.18) on déduit

$$\begin{aligned} dU &= T\,dS - p\,dV + \frac{1}{4\pi}E\,dD, \\ dF &= -S\,dT - p\,dV + \frac{1}{4\pi}E\,dD, \\ d\Phi &= -S\,dT + V\,dp - \frac{1}{4\pi}D\,dE, \\ dH &= T\,dS + V\,dp - \frac{1}{4\pi}D\,dE. \end{aligned} \qquad (10.22)$$

D'une manière analogue, l'équation (10.19) permet d'obtenir les expressions suivantes

$$\begin{aligned} dU &= T\,dS - p\,dV + E\,dP, \\ d\Phi &= -S\,dT + V\,dp - P\,dE, \\ dF &= -S\,dT - p\,dV + E\,dP, \\ dH &= T\,dS + V\,dp - P\,dE, \end{aligned} \qquad (10.23)$$

où U, F, Φ et H désignent respectivement U_{pr}, F_{pr}, Φ_{pr}, H_{pr}.

Ces expressions constituent la base de la thermodynamique des diélectriques (et des magnétiques à conditions de remplacer les grandeurs électriques par les grandeurs magnétiques correspondantes).

Energie libre par unité de volume du diélectrique placé dans un champ électrique. — Si la variable indépendante est constituée par le déplacement électrique D (par exemple, lors du déplacement des charges qui produisent le champ) on doit prendre pour la différentielle de l'énergie libre la deuxième des expressions (10.22). En l'intégrant à température et à volume constants pour des diélectriques régis par une équation d'état linéaire (se rapportant aux grandeurs électriques D et E) $D = \varepsilon E$, on obtient

$$F(T, D) = F_0 + D^2/(8\pi\varepsilon), \qquad (10.24)$$

où F_0 est l'énergie libre du diélectrique en l'absence du champ

La formule (10.24) montre que lors de la polarisation du diélectrique dans le champ électrique à température et à volume constants, la variation de son énergie libre est égale à l'énergie du champ électrique dans le diélectrique:

$$\frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} = \frac{ED}{8\pi}.$$

Si dans l'expression (10.24) on néglige F_0, qui ne dépend pas de l'intensité du champ, on obtient

$$F(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}. \qquad (10.25)$$

L'énergie libre propre par unité de volume du diélectrique, liée à la présence du champ, est évidemment égale à

$$F_{pr}(T, D) = F(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \qquad (10.26)$$

Cette expression peut également s'obtenir par intégration de l'équation de dF_{pr} à partir de la formule (10.23) à T et V constants:

$$F_{pr}(T, P) = \int_0^P E \, dP = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2,$$

puisque $P = (\varepsilon - 1) E/(4\pi)$.

La variation de l'énergie interne du diélectrique lors de sa polarisation à température et volume constants peut être déterminée à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz (5.31) dans laquelle le paramètre externe $a = D$:

$$U(T, D) = F(T, D) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_D.$$

En se servant des relations (10.25), on obtient

$$U(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} + \frac{TD^2}{8\pi\varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = \frac{E^2}{8\pi} \left(\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right). \qquad (10.27)$$

L'énergie interne propre par unité de volume du diélectrique a pour valeur

$$U_{pr}(T, D) = U(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = \frac{E^2}{8\pi} \left(\varepsilon - 1 + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right). \qquad (10.27')$$

ce qui découle directement aussi de l'équation (5.31):

$$U_{pr}(T, P) = F_{pr}(T, P) - \left(\frac{\partial F_c}{\partial T} \right)_P.$$

Comme le montre la formule (10.27), l'énergie interne $U(T, D)$ du diélectrique, liée à la présence du champ, n'est pas égale à l'énergie $\varepsilon E^2/(8\pi)$ du champ électrique dans le diélectrique. Ceci s'explique par le fait qu'en électrodynamique on entend par énergie $\varepsilon E^2/(8\pi)$ du champ toute l'énergie qu'on doit dépenser pour l'excitation du champ dans le diélectrique *à température constante* (et non à entropie constante!). L'expression pour $U(T, D)$ traduit la variation de l'énergie interne du diélectrique lors de sa polarisation isotherme mais compte tenu de l'énergie qu'il cède au thermostat si sa polarisation entraîne une variation de la température du diélectrique. De ce fait l'énergie interne propre $U_{pr}(T, D)$ du diélectrique, liée à la polarisation, peut se trouver nulle. Par exemple, dans le cas particulier d'un gaz dipolaire parfait pour lequel la loi de Curie donne $\varepsilon = 1 + C/T$ (C est la constante de Curie), suivant la formule (10.27) l'énergie interne $U(T, D)$ est égale à $E^2/(8\pi)$, c'est-à-dire à l'énergie

du champ dans le vide. C'est pourquoi l'énergie interne propre $U_{pr}(T, D)$ d'un tel gaz est évidemment nulle: $U_{pr}(T, D) = U(T, D) - E^2/(8\pi) = 0$.

Ce résultat n'est pas inopiné. De la définition électrodynamique de l'énergie du champ il ressort que la grandeur $\varepsilon E^2/(8\pi)$ n'est pas l'énergie mais l'énergie libre du champ dans le diélectrique. Comme le montrent les relations (10.25), elle est égale précisément à l'énergie libre du diélectrique polarisé. Quant à l'énergie interne du champ au sens thermodynamique, elle coïncide avec l'énergie interne du diélectrique dans le champ (10.27). Il est facile de voir que l'intégration de l'équation de dU (10.22) pour l'entropie et le volume donnés n'aboutit pas à la grandeur $D^2/(8\pi\varepsilon)$ pour la variation de l'énergie d'un diélectrique à relation linéaire $D = \varepsilon E$:

$$U(S, D) - U_0 = \frac{1}{4\pi}\int_0^D \frac{1}{\varepsilon} D \, dD \neq \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}$$

puisque dans le cas général lors de la variation adiabatique du déplacement électrique la température du diélectrique varie, de sorte que ε ne peut plus être considérée comme une constante. C'est seulement dans le cas particulier, où ε ne dépend pas de la température, qu'on a

$$F(T, D) - F_0 = U(S, D) - U_0 = \varepsilon E^2/(8\pi)$$

et l'énergie du champ coïncide avec son énergie libre.

L'équation fondamentale de la thermodynamique pour les diélectriques [v. (10.21)] donne, lorsque la variable indépendante (électrique) est E,

$$dF' = -S\,dT - p\,dV - D\,dE/(4\pi). \qquad (10.28)$$

En intégrant l'équation (10.28) à température et volume constants on trouve pour des diélectriques à relation linéaire $D = \varepsilon E$ (en omettant des grandeurs indépendantes du champ):

$$F'(T, E) = -\varepsilon E^2/(8\pi) \qquad (10.28')$$

et

$$F'_{pr}(T, E) = F'(T, E) - \left(-\frac{E^2}{8\pi}\right) = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \qquad (10.28'')$$

En comparant (10.25) à (10.28') et (10.26) à (10.28''), on constate que les potentiels $F(T, D)$ et $F'(T, E)$ ainsi que $F_{pr}(T, D)$ et $F'_{pr}(T, E)$ ne diffèrent l'un de l'autre que par le signe:

$$F(T, D) = -F'(T, E) = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi},$$
$$F_{pr}(T, D) = -F'_{pr}(T, E) = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2. \qquad (10.28''')$$

ce qui est analogue à la relation connue en électrodynamique entre la variation de l'énergie $\delta_\varphi U$ du champ des conducteurs dans le vide à potentiels φ constants des conducteurs (c'est-à-dire la variation de l'énergie libre du champ, comme il a été établi plus haut) et sa variation $\delta_e U$ produite à charges e constantes des conducteurs ($\delta_\varphi U = -\delta_e U > 0$). On sait qu'une telle relation entre $\delta_\varphi U$ et $\delta_e U$ (mais non leur égalité) est due au fait que dans le cas où les potentiels des conducteurs sont constants et leurs charges varient, le travail des forces du champ est effectué aux frais de l'énergie des f.é.m. extérieures (qui maintiennent constants ces potentiels), alors que dans le cas où les charges sont constantes et les potentiels des conducteurs varient, le travail des forces du champ s'effectue aux dépens de l'énergie du champ.

De même, les relations (10.28‴) apparaissent du fait que si $F(T, D)$ détermine la variation de l'énergie libre du diélectrique (ou la variation de l'énergie libre du champ dans le diélectrique) aux dépens du travail positif des sources extérieurs qui assurent le déplacement des charges dans le champ, l'expression de $F'(T, E)$, quant à elle, traduit la variation de l'énergie libre du diélectrique (ou la variation de l'énergie libre du champ dans le diélectrique) lors de la création du champ dans le diélectrique compte tenu du travail contre les sources extérieures.

Cette analogie entre $\delta_e U$ et $\delta_\varphi U$ d'une part, et entre $F(T, D)$ et $F'(T, E)$ d'autre part, permet de choisir D ou E comme variable indépendante en fonction de l'énoncé du problème.

Magnétostriction, électrostriction et effet piézo-électrique. — Les expressions (10.22) et (10.23) donnant les différentielles des potentiels thermodynamiques des diélectriques (et les expressions analogues pour les magnétiques) permettent d'établir certaines relations entre leurs diverses propriétés.

Ainsi, à partir de l'expression donnant le potentiel thermodynamique de Gibbs par unité de volume d'un magnétique

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp - J\,dH$$

on trouve

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_{T,H}. \tag{10.29}$$

Ici, $(\partial V/\partial H)_{p,T}$ est la variation du volume du magnétique sous l'effet du champ magnétique que l'on appelle *magnétostriction volumétrique*; $(\partial J/\partial p)_{T,H}$, la variation de l'aimantation avec la pression appelée *effet magnéto-élastique* en présence de champ magnétique extérieur ($H \neq 0$) et *effet piézomagnétique* en l'absence de champ magnétique extérieur ($H = 0$). La relation (10.29) lie la magnétostriction à ces effets.

D'une manière analogue, de l'expression

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp - P\,dE$$

on tire pour les diélectriques la relation suivante entre l'électrostriction $(\partial V/\partial E)_{T,p}$ et l'effet piézo-électrique $(\partial P/\partial p)_{T,E=0}$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial P}{\partial p}\right)_{T,E}. \tag{10.30}$$

La formule (10.30), de même que (10.29), se rapporte également à l'effet piézo-électrique volumétrique bien que les phénomènes piézo-électriques s'observent généralement dans les cristaux suivant des directions cristallographiques bien déterminées *). Une plaquette découpée dans un cristal piézo-électrique et munie de deux électrodes subit, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, une déformation qui donne lieu à des vibrations élastiques. Et inversement, une déformation excitée mécaniquement fait apparaître des charges électriques sur les électrodes de la plaquette.

Les cristaux piézo-électriques trouvent de nombreuses applications en radiotechnique, en électro-acoustique et ultra-acoustique et dans de nombreuses autres branches de la technique et de la science utilisant la conversion des phénomènes électriques périodiques en phénomènes mécaniques et *vice versa*.

Refroidissement magnétique et nucléaire. — Le refroidissement d'un corps peut s'obtenir non seulement lors de la détente adiabatique, mais également lors de tout autre travail adiabatique du système.

Ainsi, de nos jours dans l'une des méthodes principales d'obtention de très basses températures ($T < 1$ K) on utilise la démagnétisation adiabatique de nombreux sels paramagnétiques (alun de fer et d'aluminium).

Le phénomène de variation de température lors de la démagnétisation adiabatique porte le nom d'*effet magnétocalorifique*. La mesure quantitative $(\partial T/\partial H)_S$ de cet effet peut se déterminer à partir de l'expression donnant la différentielle de l'enthalpie I du magnétique placé dans un champ magnétique H:

$$dI = T\,dS + V\,dp - J\,dH.$$

Cette quantité peut également s'obtenir directement de l'expression (10.12) donnant la variation de la température lors d'une détente adiabatique réversible:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T\,(\partial V/\partial T)_p}{C_p},$$

en y effectuant les changements $p \to -H$ et $V \to J$ (vu que le travail de détente $\delta W = p\,dV$ et le travail de magnétisation $\delta W = -H\,dJ$).

*) A la différence de l'effet piézo-électrique répandu (la polarisation électrique des corps déformés en l'absence de champ électrique extérieur), l'effet piézomagnétique est un phénomène très rare qui s'observe dans certains antiferromagnétiques et ne se manifeste pas dans tous les autres magnétiques (bien que l'effet magnéto-élastique s'observe dans tous les magnétiques).

Ainsi, il vient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T\,(\partial J/\partial T)_H}{C_H},$$

où C_H est la capacité calorifique à intensité constante du champ magnétique.

Pour les paramagnétiques $J = \varkappa H$. Suivant la loi de Curie, la *susceptibilité magnétique* des corps paramagnétiques parfaits varie en raison inverse de la température

$$\varkappa = C/T,$$

où C est la constante de Curie ($C > 0$). Il en résulte $J = \frac{CH}{T}$, $\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2}$ et donc

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CH}{TC_H} > 0.$$

On voit que lors de la démagnétisaion ($dH < 0$) la température baisse ($dT < 0$). A basse température, la capacité calorifique est suivant la loi de Debye proportionnelle au cube de la température:

$$C_{p,H} = \alpha T^3,$$

et donc

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} \sim \frac{1}{T^4}.$$

Cela signifie qu'aux basses températures la variation de la température peut être grande: inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la température. Toutefois, suivant le troisième principe de la thermodynamique, à une température voisine de 0 K la susceptibilité magnétique $\varkappa$ cesse de dépendre de la température, de sorte que l'effet magnétocalorifique disparaît. Les températures basses limites qu'on peut atteindre par la méthode de démagnétisation adiabatique des sels paramagnétiques se déterminent par les forces d'interaction entre les spins électroniques (dipôle-dipôle, d'échange, etc.). Dès que la température du corps devient si basse que les magnétiques élémentaires passent, sous l'action des forces d'interaction, à un état ordonné, la méthode de démagnétisation adiabatique cesse d'être opérante. Actuellement, on a obtenu une température basse limite pour cette méthode égale à 0,001 K. En général, plus basse est la température à atteindre, plus faibles doivent être les interactions à utiliser dans la substance considérée. C'est pourquoi une autre voie à suivre pour atteindre des températures voisines de 0 K consiste à utiliser le magnétisme nucléaire. Dans ce cas, les forces d'interaction ne se manifestent qu'à 10^{-5} K. Par cette méthode on réussit à obtenir des températures de spin de l'ordre de 10^{-6} K [26], [27].

§ 51. Equilibre d'un système homogène

Un système homogène peut être le siège de réactions chimiques entre ses parties constitutives ainsi que de processus apparentés tels que l'ionisation, la dissociation, la polymérisation, etc., qui sont, eux aussi, liés à une variation du nombre de particules contenues dans le système fermé. Tous les processus de ce genre sont généralement désignés par un seul terme de *réaction chimique.*

Condition d'équilibre chimique. — Toute réaction chimique se déroule en général tant en sens direct qu'en sens inverse. Tant que l'état d'équilibre n'est pas atteint, la réaction en sens direct l'emporte sur la réaction inverse. A l'état d'équilibre, les deux réactions opposées se déroulent avec la même vitesse, de sorte que la masse de la substance de chaque espèce ne varie pas avec le temps. Cherchons la condition d'équilibre chimique.

Une réaction chimique s'écrit sous la forme

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad (10.31)$$

où A_i sont les symboles chimiques des substances réagissantes; ν_i, les nombres de molécules de ces substances dans la réaction (*coefficients stœchiométriques*). Par exemple, pour la réaction

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 \text{ ou } 2SO_2 + O_2 - 2SO_3 = 0$$

les symboles A_i et ν_i ont des valeurs suivantes: $A_1 = SO_2$, $\nu_1 = 2$, $A_2 = O_2$, $\nu_2 = 1$, $A_3 = SO_3$, $\nu_3 = -2$.

Si le système est à température et pression constantes, le potentiel thermodynamique de Gibbs Φ du système présente à l'équilibre chimique un minimum déterminé par la condition $\delta\Phi = 0$ ou par

$$\sum_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{T,\,p} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i = 0, \qquad (10.32)$$

où δN_i sont les variations possibles des nombres de molécules des substances réagissantes dans la réaction considérée. Ces nombres sont proportionnels aux nombres ν_i: $\delta N_1/\delta N_2 = \nu_1/\nu_2$. Aussi, en substituant ν_i à δN_i dans la formule (10.32), obtient-on la *condition d'équilibre chimique* sous la forme suivante:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \qquad (10.33)$$

La comparaison des formules (10.31) et (10.33) montre que pour obtenir la condition d'équilibre chimique il faut remplacer dans la formule de la réaction chimique les symboles A_i par des potentiels chimiques μ_i correspondants. Si le système est le siège de plusieurs réactions chimiques simultanées, l'équilibre se détermine par l'ensemble des équations (10.33) dont l'application à des réactions

chimiques concrètes exige que l'on connaisse les expressions des potentiels chimiques correspondants.

Loi d'action de masse.— Pour les gaz parfaits le potentiel chimique est connu à une constante entropique près. Ceci permet d'établir à l'aide de la relation (10.33) toute une série de lois qui gouvernent les réactions chimiques se déroulant dans un mélange de gaz parfaits, lorsque chacun des gaz se comporte indépendamment des autres et a une pression partielle p_i.

Le potentiel chimique d'un gaz parfait (v. problème 5.3) est

$$\mu = kT \ln p + \mu_0 (T),$$

où

$$\mu_0 (T) = c_p T (1 - \ln T) - Ts_0 + u_0. \qquad (10.34)$$

Dans le cas d'un mélange de gaz on a pour le i-ième constituant

$$\mu_i = kT \ln p_i + \mu_{0i} (T),$$

où p_i est la pression partielle de ce constituant.

La pression totale du mélange $p = \Sigma p_i$. Pour un gaz parfait

$$p_i = p \frac{N_i}{\sum N_i} = c_i p,$$

où c_i est la concentration du i-ième gaz. Ainsi,

$$\mu_i = kT \ln c_i p + \mu_{0i} (T), \qquad (10.35)$$

et la condition d'équilibre chimique (10.33) pour des réactions se déroulant dans un mélange de gaz parfaits prend la forme

$$\sum_i \nu_i [kT \ln c_i p + \mu_{0i} (T)] = 0,$$

d'où

$$kT \sum_i \nu_i \ln c_i + kT \sum_i \nu_i \ln p + \sum_i \nu_i \mu_{0i} (T) = 0,$$

$$\sum_i \ln c_i^{\nu_i} = - \sum_i \nu_i \ln p - \frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i} (T),$$

$$\prod c_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_i \nu_i \mu_{0i} (T) \right] = K_c (T, p). \qquad (10.36)$$

En considérant les ν_i comme positifs pour les substances entrant en réaction, et comme négatifs pour les produits de la réaction, récrivons (10.36) sous la forme

$$\prod_j c_j^{\nu_j} \Big/ \prod_s c_s^{\nu_s} = K_c (T, p). \qquad (10.37)$$

Les équations (10.36) ou (10.37) traduisent la *loi d'action de masse: le rapport du produit des taux de concentration des substances*

entrant en réaction (c'est-à-dire de leurs masses actives) *au produit des taux de concentration des produits de la réaction avec des exposants égaux aux coefficients stœchiométriques est une constante à température et pression constantes.*

La grandeur

$$K_c(p, T) = p^{-\sum\limits_i \nu_i} \exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_i \nu_i \mu_{0i}(T)\right]$$

est appelée *constante d'équilibre chimique*. La variation de $K_c(p, T)$ en fonction de la pression se détermine entièrement par le facteur $p^{\sum\limits_i \nu_i}$, tandis que la détermination de sa variation en fonction de la température exige qu'on formule des hypothèses supplémentaires sur les propriétés des gaz (variation des capacités calorifiques avec la température et autres).

La loi d'action de masse est également valable pour les réactions entre les substances dissoutes, parce que les solutions faibles se comportent comme des gaz parfaits.

Si dans une réaction la somme $\sum\limits_i \nu_i$ est nulle, la constante $K_c(p, T)$ ne dépend nullement de la pression, comme cela se produit par exemple lors de la dissociation de l'hydrogène iodé:

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2.$$

La loi d'action de masse peut s'exprimer non seulement par les concentrations mais également par les pressions partielles, si l'on introduit dans l'équation (10.33) de l'équilibre chimique $\mu_i = kT \ln p_i + \mu_{0i}(T)$:

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T).$$

La constante d'équilibre $K_p(T)$ est alors tout à fait indépendante de la pression et ne varie qu'avec la température. Dans certains cas cette forme de la loi d'action de masse s'avère plus commode.

Loi de dilution d'Ostwald. — Lors de la dissolution d'une substance quelconque (par exemple, du sel de cuisine NaCl) dans un solvant (eau) on assiste à la dissociation de cette substance, c'est-à-dire à la décomposition des molécules de la substance dissoute en ions positifs et négatifs (Na^+, Cl^-) et en même temps au processus inverse de formation de molécules neutres à partir d'ions. A l'équilibre, ces deux processus s'effectuent dans la même mesure: le nombre de molécules dissociées est égal au nombre de molécules formées. Le phénomène de dissociation peut être considéré comme un cas particulier de réaction chimique, et l'état d'équilibre lors de la dissociation, comme un cas particulier d'équilibre chimique.

Appliquons à cet équilibre la loi d'action de masse. Du point de

vue quantitatif, la dissociation se caractérise par la grandeur $\alpha = n/N$ appelée *degré de dissociation* (n est le nombre de molécules dissociées de la substance dissoute, N, le nombre total de molécules de la substance dissoute).

Soit N_0 le nombre de molécules du solvant. Alors, la concentration de la substance dissoute $c = N/N_0$, la concentration des ions positifs de cette substance $c_1 = n/N_0$, celle des ions négatifs $c_2 = n/N_0$ et celle des molécules non dissoutes de la substance $c_3 = (N - n)/N_0$.

Suivant la loi d'action de masse on a à l'état d'équilibre

$$c_1c_2/c_3 = K,$$

où K est la constante de dissociation, ou encore

$$\frac{n/N_0 \cdot n/N_0}{(N-n)/N_0} = \frac{(N/N_0)^2 \cdot (n/N)^2}{N/N_0 \cdot (N-n)/N} = K,$$

d'où

$$\alpha^2 c/(1 - \alpha) = K.$$

Cette équation traduit la *loi de dilution d'Ostwald*. Elle lie le degré de dissociation α à la concentration c de la substance dissoute et montre que lorsque la concentration diminue (c'est-à-dire lorsque la dilution augmente), le degré de dissociation augmente. Dans des solutions très faibles, lorsque $c \to 0$, le degré de dissociation $\alpha \to 1$, c'est-à-dire que presque toutes les molécules sont dissociées.

Le degré de dissociation α peut être déterminé à partir de la formule donnant la conductivité électrique σ de la solution que l'on obtient en théorie de la dissociation électrolytique:

$$\sigma = F\alpha\eta\,(u^+ + u^-),$$

où F est la constante de Faraday; η, la concentration égale au nombre de moles de la substance dissoute par unité de volume de la solution; u^+ et u^- sont les mobilités des ions positifs et négatifs de la substance.

La confirmation expérimentale de la loi de dilution d'Ostwald prouve bien que la théorie de la dissociation électrolytique est exacte.

Equilibre d'ionisation thermique. Formule de Saha.— A une température suffisamment élevée (lorsque le composé chimique est totalement dissocié), les collisions entre les atomes de gaz provoquent leur ionisation. Il en résulte la décomposition d'une partie des atomes en un ion positif A^+ et un électron e. En même temps il se produit un processus inverse, c'est-à-dire la recombinaison au cours de laquelle l'ion et l'électron se réunissent en un atome neutre. A l'équilibre, ces deux processus se déroulent à la même vitesse. L'équation de la réaction est de la forme

$$A = A^+ + e.$$

Appliquons la loi d'action de masse à cet équilibre d'ionisation thermique d'un gaz monoatomique et cherchons le degré d'ionisation α du gaz (qui détermine le rapport du nombre d'atomes ionisés au nombre total des atomes) en fonction de la pression, de la température et des paramètres individuels du gaz.

A l'équilibre, les concentrations des atomes neutres, des ions et des électrons sont respectivement égales à

$$c=\frac{N-\alpha N}{N+\alpha N}=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \quad c^{+}=c_e=\frac{\alpha}{1+\alpha},$$

$$\Sigma \nu_i=\nu+\nu^{+}+\nu_e=1-1-1=-1. \qquad (10.38)$$

L'application de la loi d'action de masse donne $(1-\alpha^2)/\alpha^2 = pK(T)$, d'où

$$\alpha=\frac{1}{\sqrt{1+pK(T)}}.$$

La constante d'équilibre chimique est

$$K(T)=\left[\exp-\frac{1}{kT}\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)\right].$$

Des formules (10.34) et (10.38) il ressort que

$$\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)=u_0+u_0^{+}-\mu_{0e}(T).$$

Pour $\mu_{0_e}(T)$ d'un gaz électronique (pour lequel $C_p = {}^5/_2\, k$ et $u_{0e} = 0$), on a

$$\mu_{0e}(T)=kT\ln\frac{b}{(kT)^{5/2}},$$

où la constante b est liée à la constante entropique s_0 et est égale à

$$b=\frac{1}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi m}\right)^{3/2}.$$

Dans le cas de gaz monoatomiques on pose généralement $u_0 = 0$, c'est-à-dire qu'on compte l'énergie à partir du niveau normal de l'atome. L'énergie d'un atome ionisé est alors égale à

$$u_0^{+} = I = eV,$$

où V est le potentiel d'ionisation de l'atome; e, la charge de l'électron.

Ainsi, on a

$$\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)=-kT\ln\frac{b}{(kT)^{5/2}}-I, \quad K(T)=\frac{b\exp[I/(kT)]}{(kT)^{5/2}},$$

$$\alpha=\frac{1}{\sqrt{1+\frac{bp\exp[I/(kT)]}{(kT)^{5/2}}}}. \qquad (10.38')$$

Cette expression traduisant la variation du degré d'ionisation α en fonction de la pression et de la température a été obtenue par le physicien indien M.N. Saha et porte le nom de *formule* ou *d'équation de Saha*. Elle montre que α croît rapidement avec la température. La connaissance de α peut être utilisée pour la détermination de la température. Le facteur de l'exponentielle est très petit, si bien qu'à une température telle que $kT \sim I$, $\alpha \approx 1$ et le gaz est pratiquement totalement ionisé.

La formule de Saha a trouvé des applications importantes en physique de l'atmosphère stellaire. Ainsi, l'étude des spectres de rayonnements émis par diverses couches de l'atmosphère solaire a montré que dans des couches plus profondes de l'atmosphère, où la température est plus élevée, le degré d'ionisation α des vapeurs de calcium est plus faible que dans les couches externes plus froides. Cette particularité du spectre de l'atmosphère solaire est liée d'après Saha au rôle joué par la pression p : l'augmentation du degré d'ionisation lorsque la pression diminue est plus rapide que sa diminution, lorsque la température baisse au passage des couches profondes aux couches extérieures de la chromosphère.

Equilibre des systèmes imparfaits. Fugacité et activité.— L'influence des interactions moléculaires sur les propriétés thermodynamiques du gaz peut être exprimée si l'on introduit la fugacité ou l'activité du gaz. A l'aide de ces grandeurs les gaz réels se décrivent par des équations du même type que les gaz parfaits.

Suivant la formule (10.35), le potentiel chimique d'un gaz parfait s'exprime par

$$\mu = \mu_0 (T) + kT \ln p.$$

Ecrivons une expression analogue pour le potentiel chimique de tout gaz réel

$$\mu = \mu_0 (T) + kT \ln f (T, p), \qquad (10.39)$$

où $\mu_0 (T)$ est la même fonction que pour le potentiel chimique d'un gaz parfait dans (10.35), et la fonction $f (T, p)$, qui tient compte de l'imperfection du gaz, s'appelle *fugacité*.

En écrivant le potentiel chimique d'un système imparfait sous la forme (10.39), on peut étendre à ces systèmes les propriétés établies pour les systèmes parfaits. C'est ainsi qu'en utilisant la fugacité, on obtient pour la loi d'action de masse des gaz réels la même formule que pour les gaz parfaits :

$$\prod_i f_i^{\nu_i} = K_p (T), \qquad (10.40)$$

o $K_p (T)$ a la même valeur que pour un mélange de gaz parfaits.

Pour un gaz de Van der Waals, la fugacité se détermine à partir de la formule

$$f(T,\ p)=\left(p+\frac{a}{V^2}\right)\exp\left(-\frac{2a}{V}-\frac{RTb}{V-b}\right).$$

Dans le cas des équations d'état plus complexes, les expressions de $f\ (T,\ p)$ deviennent plus encombrantes. Néanmoins, l'utilisation de la fugacité permet de simplifier de façon notable l'étude des propriétés des gaz réels lors des transformations isothermes, quand f peut être déterminée sans avoir recours à l'équation d'état complète. L'expression (10.35) donnant le potentiel chimique d'un gaz parfait peut encore s'écrire sous la forme

$$\mu_i^{\text{par}} = \mu_i^0\ (T,\ p) + kT \ln c_i, \tag{10.41}$$

où $\mu_i^0\ (T,\ p) = \mu_{0i}\ (T) + kT \ln p$.

En étendant cette équation aux gaz réels, écrivons

$$\mu_i = \mu_i^0\ (T,\ p) + kT \ln a_i, \tag{10.42}$$

où $\mu_i^0\ (T,\ p)$ est la même fonction que dans l'expression (10.41), et tous les effets liés à l'interaction moléculaire sont compris dans la fonction $a_i\ (T\ ;\ p\ ;\ c_1\ ;\ .\ .\ .,\ ;\ c_k)$ que l'on appelle *activité du composant* i. La grandeur

$$\gamma_i = a_i/c_i \tag{10.43}$$

s'appelle *coefficient d'activité* du i-ième composant. On tire de la formule (10.42)

$$\mu_i = \mu_i^{\text{par}} + kT \ln \gamma_i. \tag{10.44}$$

Pour un mélange de gaz parfaits tous les coefficients d'activité sont égaux à l'unité. Les valeurs de $1 - \gamma_i$ ou de $\ln \gamma_i$ peuvent donc être utilisées en tant que mesure des écarts par rapport aux lois des gaz parfaits.

Il n'est pas difficile d'établir la relation entre la fugacité et le coefficient d'activité :

$$f_i = p_i \gamma_i. \tag{10.45}$$

§ 52. Equilibre d'un système hétérogène

Passons maintenant à l'étude de l'équilibre entre les phases d'un système hétérogène à k composants comportant n phases. Les grandeurs se rapportant à des phases et composants différents seront affectées de deux indices, l'indice supérieur désignant la phase et l'indice inférieur, le composant : par exemple, μ_1'' signifie le potentiel chimique du premier composant sous la deuxième phase.

Conditions d'équilibre d'un système hétérogène.— L'état d'équilibre interne d'un système à deux phases d'une même substance

quelconque (v. § 27) est atteint lorsque

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu'', \tag{10.46}$$

c'est-à-dire à l'égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques dans les deux phases, ou encore lorsque

$$\mu' (T, p) = \mu'' (T, p).$$

En ce qui concerne l'équilibre entre deux phases de substances différentes, ses conditions sont

$$T_1' = T_2'', \quad p_1' = p_2'', \tag{10.47}$$

c'est-à-dire l'égalité des températures et des pressions dans les deux phases. Quant aux potentiels chimiques, aucune condition ne leur est imposée dans ce cas, ce qui est physiquement parfaitement évident sans procéder aux calculs, parce qu'aucun échange de particules ne peut se produire entre de telles phases.

Les formules (10.46) et (10.47) permettent de conclure qu'à l'état d'équilibre d'un système à n phases et k composants la température, la pression et les potentiels chimiques de chacun des composants dans toutes les phases sont les mêmes:

$$T' = T'' = T''' = \ldots = T^{(n)}, \tag{10.48}$$

$$p' = p'' = p''' = \ldots = p^{(n)}, \tag{10.49}$$

$$\begin{aligned} &\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots = \mu_1^{(n)}, \\ &\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots = \mu_2^{(n)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \ldots = \mu_k^{(n)}. \end{aligned} \tag{10.50}$$

Les équations (10.48) à (10.50) expriment les conditions d'équilibre d'un système hétérogène (v. problème 10.7).

Règle des phases de Gibbs.— Les conditions d'équilibre d'un système hétérogène que nous venons d'obtenir permettent de déterminer le nombre de phases (comportant plusieurs composants) pouvant se trouver simultanément en équilibre l'une avec l'autre ou le nombre de variables indépendantes des systèmes hétérogènes qu'on peut faire varier sans que l'équilibre entre les phases soit troublé. Ce problème a été résolu par Gibbs, et le résultat qu'il a obtenu est connu sous le nom de règle des phases de Gibbs.

Etablissons cette règle.

Soient T et p la température et la pression communes à toutes les phases d'un système hétérogène en équilibre. En vertu de (10.50), les potentiels chimiques de chacun des composants dans toutes les phases en équilibre doivent être les mêmes:

$$\mu_j^i = \mu_j^s \quad (j = 1, 2, \ldots, k; \quad i, s = 1, 2, \ldots, n).$$

Le nombre total de ces équations, qui expriment les conditions d'équilibre d'un système hétérogène, est égal à $k\,(n-1)$. L'état d'un système hétérogène se définit par p, T et par $(k-1)$ concentrations indépendantes des divers composants dans chacune des phases *), c'est-à-dire par $2+n\,(k-1)$ variables indépendantes. Dans ces conditions, le système de $k\,(n-1)$ équations (10.50) aura une solution si le nombre d'équations qui le constituent ne surpasse en aucun cas le nombre de variables, c'est-à-dire si $k\,(n-1)\leqslant 2+n\,(k-1)$, d'où on tire

$$n\leqslant k+2. \tag{10.51}$$

Cette relation établit que le nombre de phases qui peuvent se trouver à la fois en équilibre dans un système à k composants ne peut pas être supérieur à $k+2$, et elle s'appelle *règle des phases de Gibbs.*

Si le nombre n de phases d'un système thermodynamique est inférieur à $k+2$, les $(k+2-n)$ variables dans les équations (10.50) peuvent évidemment avoir des valeurs arbitraires. Cela signifie que $k+2-n$ variables peuvent être modifiées sans que soient changés le nombre et la nature des phases du système. Le nombre de variables indépendantes qui peuvent être modifiées de façon quelconque (dans des limites finies) sans que l'équilibre du système hétérogène soit troublé est appelé *nombre f de degrés de liberté thermodynamique* du système. Il est évident que

$$f=k+2-n. \tag{10.52}$$

La relation (10.52) étant équivalente à (10.51), on l'appelle aussi *règle des phases de Gibbs.*

La règle des phases sous la forme (10.51) est obtenue pour un système hétérogène soumis à la seule force de pression. Si le système est soumis à q forces généralisées, le nombre 2 (correspondant aux variables p et T) doit être remplacé dans l'expression de la règle des phases par le nombre $q+1$ et pour un tel système la règle des phases s'écrira sous la forme

$$n\leqslant k+q+1 \tag{10.53}$$

ou encore sous la forme

$$f=k+q+1-n. \tag{10.54}$$

*) Les concentrations indépendantes dans chaque phase sont au nombre de $(k-1)$, parce que les concentrations de tous les k composants dans chaque phase sont liées par la relation

$$\sum_{r=1}^{k} c_r^i=\sum_{r=1}^{k}\frac{N_r^i}{\sum\limits_{r=1}^{k} N_r^i}=1,$$

c'est-à-dire que la somme des concentrations de tous les composants dans toute i-ième phase est égale à l'unité.

Courbes d'équilibre entre les phases. Point triple.— Suivant la règle des phases de Gibbs le nombre de phases qui peuvent se trouver simultanément en équilibre dans un système à k composants est égal au plus à $k + 2$ [v. (10.51)]. Dans le cas d'un système à un seul composant ($k = 1$), le nombre maximal de phases en équilibre est évidemment $n_{max} = k + 2 = 3$ et dans le cas d'un système binaire, $n_{max} = 4$.

A l'équilibre entre deux phases ($n = 2$) d'une substance à un seul composant ($k = 1$) le nombre de degrés de liberté $f = k + 2 - n = 1$. Cela découle également de la condition d'égalité des poten-

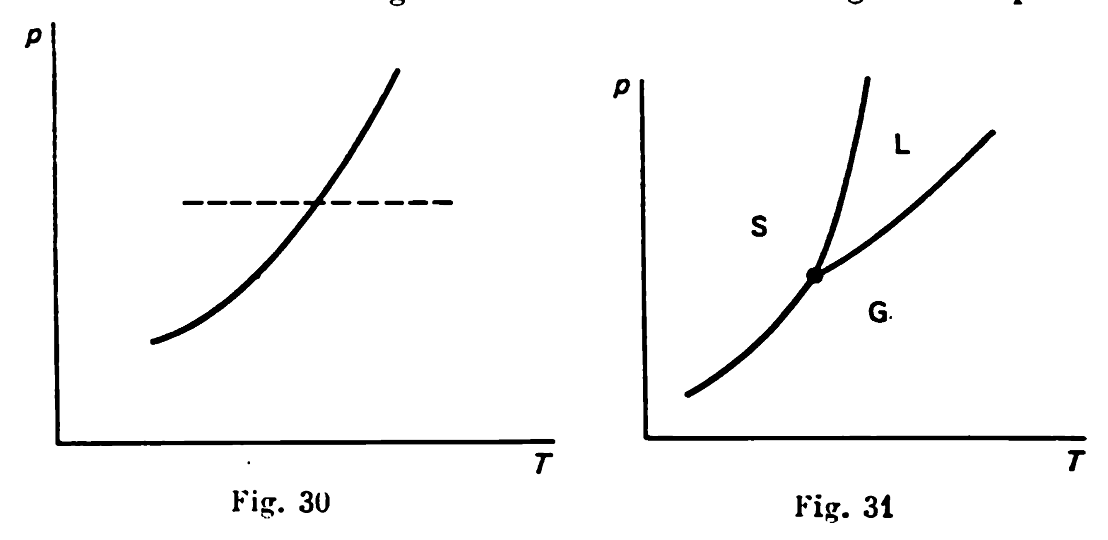


Fig. 30 Fig. 31

tiels chimiques $\mu' (p, T) = \mu'' (p, T)$, qui lie entre elles la température et la pression dans les phases. Une de ces variables peut être prise comme indépendante et alors

$$p = p(T) \qquad (10.55)$$

exprime l'équation de la pression en fonction de la température à l'équilibre. Si l'on porte la température en abscisses et la pression en ordonnées, les points correspondant à l'équilibre entre les phases se situeront sur une certaine courbe (10.55) appelée *courbe d'équilibre des phases*. Les points situés de part et d'autre de cette courbe correspondent à divers états homogènes du corps. Au changement d'état le long de la ligne droite qui coupe la courbe d'équilibre (ligne en traits interrompus de la figure 30) le point d'intersection est celui de séparation des phases. A partir de ce point le système passe à une autre phase. La courbe d'équilibre des phases constitue donc une frontière de la stabilité d'une phase par rapport à ses variations discontinues.

L'équilibre entre trois phases d'une même substance est défini par deux équations

$$\begin{aligned} \mu' (T, p) &= \mu'' (T, p), \\ \mu' (T, p) &= \mu''' (T, p) \end{aligned} \qquad (10.56)$$

à deux variables. Ces équations donnent des valeurs bien déterminées de T et p à l'équilibre entre trois phases d'une même substance (le nombre de degrés de liberté $f = 0$). L'état défini par ces valeurs des variables T et p s'appelle *point triple*. Dans un diagramme T-p le point triple s'obtient par chaque intersection de deux des trois phases *) (fig. 31). Le point triple de l'eau correspond aux valeurs suivantes: $t = 0{,}0100$ °C; $p = 509$ Pa $= 4{,}58$ mm de mercure.

Des courbes analogues pour l'équilibre entre deux phases peuvent s'obtenir également pour des systèmes binaires si l'on représente, par exemple, la variation de la pression d'un système binaire diphasique en fonction de la concentration d'un composant quelconque dans l'une des phases.

Equilibre des systèmes binaires. Equation fondamentale de la théorie de l'équilibre des systèmes binaires.— Considérons maintenant l'équilibre entre les différentes phases à deux composants indépendants, c'est-à-dire l'équilibre des systèmes binaires. De tels systèmes jouent un rôle important en chimie et en métallurgie.

D'après la règle des phases de Gibbs, le nombre maximal de phases en équilibre entre elles est égal dans le cas de systèmes binaires à 4. Ces quatre phases coexistent seulement au point quadruple pour lequel tous les paramètres du système (T, p et la composition des phases) sont entièrement déterminés. Dans le cas de coexistence de trois phases, le système possède un degré de liberté, c'est-à-dire qu'un des paramètres peut être choisi arbitrairement ; le plus souvent ce paramètre est la pression.

Le cas le plus intéressant est celui de coexistence de deux phases d'un système binaire, parce que tous les autres cas peuvent y être ramenés.

Dans un système binaire on a déjà deux paramètres qu'on peut choisir arbitrairement: on peut se donner, par exemple, la température et la composition d'une des phases (la concentration d'un composant quelconque), et l'état d'équilibre ne sera possible qu'à une pression déterminée, ou bien on peut choisir arbitrairement la pression et la composition d'une des phases. Dans ce dernier cas l'équilibre ne sera possible qu'à une température déterminée. Recherchons l'équation fondamentale de l'équilibre entre deux phases d'un système binaire.

A cet effet, écrivons pour chacune des phases d'un système binaire l'équation de Gibbs-Duhem (5.54):

$$\begin{aligned} S'\,\mathrm{d}T - V'\,\mathrm{d}p + N_1'\,\mathrm{d}\mu_1 + N_2'\,\mathrm{d}\mu_2 &= 0, \\ S''\,\mathrm{d}T - V''\,\mathrm{d}p + N_1''\,\mathrm{d}\mu_1 + N_2''\,\mathrm{d}\mu_2 &= 0 \end{aligned} \qquad (10.57)$$

*) Actuellement on ne connaît qu'une seule substance — l'hélium — dont les courbes de fusion et de vaporisation ne se coupent pas, c'est-à-dire que la courbe de sublimation et le point triple n'existent pas: la phase liquide existe jusqu'à 0 K.

(dT, dp, $d\mu$ ne sont pas assortis d'indices de phase parce qu'à l'équilibre $T' = T''$, $p' = p''$, $\mu' = \mu''$).

Faisons disparaître $d\mu_2$ dans les équations (10.57). A cet effet, multiplions la première des équations (10.57) par N_2'' et la seconde par N_2' et soustrayons la première équation de la seconde, ce qui donne

$$(S''N_2' - S'N_2'')\,dT - (V''N_2' - V'N_2'')\,dp + \\ + (N_1''N_2' - N_1'N_2'')\,d\mu_1 = 0. \qquad (10.58)$$

C'est l'*équation de base de la théorie de l'équilibre des systèmes binaires.* En utilisant cette équation on peut établir toutes les lois qui régissent les systèmes binaires. C'est l'équilibre entre les solutions binaires liquides et leurs vapeurs qui présente le plus grand intérêt.

Les lois essentielles auxquelles obéissent de tels systèmes binaires ont été établies par le chimiste russe D. P. Konovalov (v. problème 10.14).

§ 53. Thermodynamique du rayonnement

Les lois de la thermodynamique ont un caractère d'universalité en ce sens qu'elles sont applicables aux systèmes contenant un grand nombre de corpuscules de toute nature, c'est-à-dire tant aux systèmes classiques qu'aux systèmes quantiques, tant à la substance qu'aux champs, et en premier lieu au champ électromagnétique — au rayonnement — qui est lui aussi un système corpusculaire.

Le rayonnement qui est dans une certaine région de l'espace en équilibre avec les corps environnants est appelé *rayonnement en équilibre thermique avec la matière.* On sait que lorsque les corps sont en équilibre thermique, leurs températures sont égales. Aussi la température d'un rayonnement en équilibre avec d'autres corps est-elle égale à celle de ces corps *).

En thermodynamique, le rayonnement en équilibre est considéré comme un système défini par un volume V, une température T et une pression p.

En électrodynamique, on entend par rayonnement en équilibre une suite continue d'ondes électromagnétiques (dont les fréquences s'étendent de 0 à ∞) émises par des particules en mouvement désordonné des corps environnants. Dans le cas d'un tel rayonnement « naturel » les amplitudes et les phases des ondes sont réparties suivant le spectre d'une manière tout à fait désordonnée.

Soit $u_\nu d\nu$ l'énergie spécifique des ondes dans l'intervalle de fréquence ν, $\nu + d\nu$ (où u_ν est la densité spectrale de rayonnement).

---

*) L'idée de température d'un rayonnement en équilibre a été émise pour la première fois en 1893 par le physicien russe B. V. Golitsyn, ce qui a permis d'appliquer la thermodynamique au rayonnement dans toute sa mesure.

Alors l'énergie spécifique totale du rayonnement a pour valeur

$$u = \int_0^\infty u_\nu \, d\nu, \tag{10.59}$$

et l'énergie totale du rayonnement dans le volume V s'exprime, étant donné son isotropie, par

$$U = uV. \tag{10.60}$$

D'une manière analogue, si $s_\nu d\nu$ est l'entropie par unité de volume du rayonnement aux fréquences comprises dans l'intervalle ν, $\nu + d\nu$, l'entropie spécifique totale du rayonnement en équilibre s'exprime par

$$s = \int_0^\infty s_\nu \, d\nu, \tag{10.61}$$

et l'entropie du rayonnement dans le volume V par

$$S = sV.$$

Si $\varepsilon_\nu d\nu$ est l'énergie des ondes aux fréquences comprises dans l'intervalle ν, $\nu + d\nu$ émises par unité de surface d'un corps par unité de temps, la grandeur ε_ν, elle, est la *densité spectrale d'émittance énergétique* de ce corps dans l'intervalle donné de fréquences à une température donnée.

Si une énergie rayonnante $\Phi_\nu d\nu$ aux fréquences comprises dans l'intervalle ν, $\nu + d\nu$ tombe sur un corps, dans le cas général une partie $\Phi_{\nu\alpha} d\nu$ de cette énergie est absorbée, une partie $\Phi_{\nu\rho} d\nu$ est réfléchie et une partie $\Phi_{\nu\tau} d\nu$ passe à travers le corps, dans ces conditions, il est évident que

$$\Phi_{\nu\alpha} \, d\nu + \Phi_{\nu\rho} \, d\nu + \Phi_{\nu\tau} \, d\nu = \Phi_\nu \, d\nu,$$

$$\frac{\Phi_{\nu\alpha}}{\Phi_\nu} + \frac{\Phi_{\nu\rho}}{\Phi_\nu} + \frac{\Phi_{\nu\tau}}{\Phi_\nu} = 1. \tag{10.62}$$

Ici, $\Phi_{\nu\alpha}/\Phi_\nu = \alpha$ est le coefficient d'absorption du corps; $\Phi_{\nu\rho}/\Phi_\nu = \rho$, le coefficient de réflexion et $\Phi_{\nu\tau}/\Phi_\nu = \tau$, le coefficient de transmission. Toutes ces grandeurs sont rapportées à l'unité d'intervalle de fréquences s'étendant de ν à $\nu + d\nu$, sont dénuées de dimensions et varient dans les limites de zéro à l'unité, car en vertu de (10.62)

$$\alpha + \rho + \tau = 1.$$

Les corps qui absorbent complètement toutes les radiations incidentes, quelle que soit leur fréquence ($\alpha = 1$, $\rho = \tau = 0$), sont appelés *corps absolument noirs* ou tout simplement *corps noirs*. Les corps qui réfléchissent complètement toutes les radiations inci-

dentes ($\rho = 1$, $\alpha = \tau = 0$) sont appelés *corps miroirs* ou *corps blancs*. Les corps qui transmettent complètement toutes les radiations incidentes ($\tau = 1$, $\alpha = \rho = 0$) sont appelés *corps parfaitement transparents*.

Dans la nature, il n'existe pas de corps qui présentent de telles propriétés absolues, et pourtant de nombreux corps peuvent être rangés de façon approchée dans l'une ou l'autre classe. Par exemple, la suie est approximativement noire ($\alpha = 0{,}95$), mais le noir de platine est encore plus noir. La meilleure approximation du corps absolument noir est constituée par une enceinte isotherme percée d'un petit orifice. Le rayonnement qui pénètre à travers cet orifice à l'intérieur de l'enceinte se trouve absorbé pratiquement en totalité par suite de multiples réflexions sur les parois de l'enceinte, de sorte que le coefficient d'absorption de l'orifice peut être considéré comme égal à l'unité. Suivant le second principe de la thermodynamique, la composition spectrale u_ν du rayonnement à l'intérieur d'une enceinte est la même que dans une enceinte à parois « noires », c'est-à-dire que ce rayonnement ne se détermine que par la température des parois et est tout à fait indépendant de la nature de la substance des parois [dans le cas contraire on pourrait réaliser le moteur perpétuel de seconde espèce (v. problème 10.15)]. C'est pourquoi le rayonnement intérieur qui s'échappe par l'orifice est identique par son intensité et sa composition spectrale au rayonnement du corps noir à la température T et

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{4} c u_\nu, \tag{10.63}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide (v. problème 10.16).

Le rayonnement à l'intérieur d'une enceinte à parois spéculaires est nul si l'enceinte ne renferme aucun corps, aussi élevée que soit sa température, parce que de telles parois n'émettent aucun rayonnement. Toutefois, si nous ouvrons le volet d'une paroi et introduisons de l'extérieur un rayonnement aux différentes fréquences émis par des corps aux températures différentes *), ce rayonnement quelconque introduit dans l'enceinte n'y subira aucun changement. En effet, il ne peut être ni amplifié par émission, ni affaibli par absorption, ni modifié par interaction entre les rayonnements de spectres différents, car en vertu du principe de superposition les rayonnements distincts n'interagissent pas entre eux. Dans une enceinte à parois blanches (à réflexion totale) il s'établit un équilibre thermodynamique entre les rayonnements aux températures différentes, de sorte qu'en chaque point coexisteront simultanément plusieurs températures différentes. Mais cet équilibre ne sera pas stable (v. problème 10.22). Si l'on permet aux rayonnements de passer les uns dans

*) C'est la température du corps noir ayant émis le rayonnement de fréquence déterminée qui est appelée température de rayonnement.

les autres, ce qui s'obtient par l'introduction dans l'enceinte d'un grain de poussière noire qui émet et absorbe la lumière et joue le rôle d'intermédiaire lors de l'échange d'énergie entre les rayonnements aux différentes fréquences, le rayonnement passe alors à l'état d'équilibre stable, c'est-à-dire devient le rayonnement du corps noir, et tous les rayonnements spectraux acquièrent une même température.

L'application de la thermodynamique aux rayonnements permet d'établir toute une série de lois:

1) l'existence de la pression de radiation (pression de lumière);

2) la loi de Kirchhoff indiquant que le rapport de l'émittance énergétique spectrale ε_ν au coefficient d'absorption ρ est indépendant de la nature de la substance;

3) la loi de Stefan-Boltzmann sur la dépendance de la densité totale d'émittance énergétique u du rayonnement en équilibre vis-à-vis de la température T;

4) la loi de Wien sur les propriétés de la fonction de la densité spectrale u_ν du rayonnement;

5) la croissance d'entropie lors du processus réversible de réfraction de la lumière par suite de la cohérence entre les rayons réfléchi et réfracté.

Essayons d'obtenir ces résultats ainsi que certains autres pour le rayonnement en équilibre.

Existence de la pression de lumière.— Pour la première fois l'existence de la pression de radiation a été démontrée sur la base

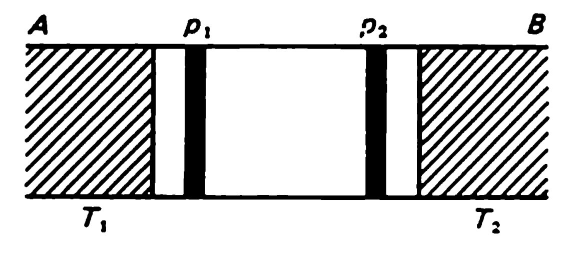


Fig. 32

du second principe de la thermodynamique en 1876 par le physicient italien A. Bartoli en résultat de l'expérience mentale suivante.

Soient deux corps noirs A et B aux températures constantes T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$) reliés l'un à l'autre par un cylindre vide à parois blanches (fig. 32). A ses deux extrémités le cylindre est muni de fentes pour des pistons mobiles à parois spéculaires. Retirons du cylindre le piston P_2 en laissant le piston P_1 tout près de la surface du corps A. Tout le volume du cylindre sera rempli par le rayonnement en équilibre émis par le corps B. Introduisons le piston P_2, retirons le piston P_1 et déplaçons le piston P_2 jusqu'à ce qu'il entre en contact

avec le corps A. Dans ce cas, tout le rayonnement dans le cylindre sera absorbé par le corps A et le cylindre sera de nouveau rempli du rayonnement en provenance du corps B.

Introduisons maintenant le piston P_1 en le plaçant près de la surface du corps B et, après avoir retiré le piston P_2, mettons le piston P_1 en contact avec le corps A. Toute l'énergie émise par le corps B sera de nouveau absorbée par le corps A.

En répétant périodiquement cette opération, on peut faire passer n'importe quelle quantité d'énergie de rayonnement du corps B au corps A, de sorte que le corps A s'échauffera et le corps B se refroidira, c'est-à-dire que la chaleur sera transférée d'un corps plus froid à un corps plus chaud. Etant donné qu'en vertu du second principe cela ne peut se produire qu'à condition de dépenser un travail déterminé, le déplacement du piston dans l'expérience considérée doit également s'accompagner d'une dépense de travail. Il s'ensuit que le rayonnement exerce une pression sur le piston et que cette pression est d'autant plus grande que la température de rayonnement est plus élevée.

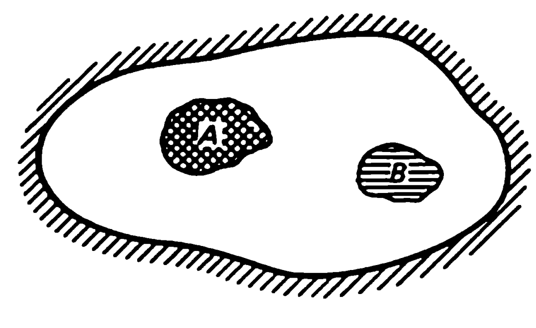


Fig. 33

Quant à la dépendance de la pression de radiation vis-à-vis de la température, elle est impossible à déterminer à l'aide de la seule thermodynamique de même qu'en général les équations d'état et d'énergie (v. § 5). Néanmoins, en tenant compte du caractère électromagnétique du rayonnement (c'est-à-dire en faisant usage des lois de l'électrodynamique), on peut exprimer la pression p de lumière moyennant la densité d'émittance énergétique u du rayonnement en équilibre et obtenir pour elle, en partant des lois générales de la thermodynamique, aussi bien l'équation d'état que l'équation d'énergie. Suivant les lois de l'électrodynamique on a

$$p = \frac{1}{3} u, \tag{10.64}$$

ce qui coïncide avec la formule exprimant la pression d'un gaz parfait, quantique et relativiste (3.31). L'expression (10.64) est facile à obtenir si l'on considère le rayonnement en équilibre comme un ensemble de photons dont les chocs contre la paroi déterminent la pression (v. problème 10.17). L'existence de la pression de lumière a été démontrée expérimentalement pour la première fois en 1901 par P. N. Lébédev à la faculté de physique de l'Université de Moscou.

Loi de Kirchhoff. — Soit une enceinte fermée (fig. 33) renfermant deux corps : un corps noir A et un corps non noir B. A l'état d'équi-

libre les températures et les rayonnements de ces corps sont les mêmes, et la quantité d'énergie émise pendant un temps quelconque par unité de surface de chacun des corps est égale à la quantité d'énergie absorbée par les corps pendant le même temps.

La densité d'énergie de rayonnement dans l'enceinte étant partout la même, une même quantité d'énergie $\Phi_\nu\,d\nu$ tombe en 1 s sur l'unité de surface de chacun des corps. Si ε_ν^n est le pouvoir émissif du corps noir, on a à l'équilibre $\Phi_\nu\,d\nu = \varepsilon_\nu^n d\nu$ et

$$\varepsilon_\nu^n = \Phi_\nu. \tag{10.65}$$

Le corps non noir n'absorbe qu'une partie $\Phi_\nu\,d\nu\alpha_\nu$ de toute l'énergie incidente $\Phi_\nu\,d\nu$. A l'équilibre, $\Phi_\nu d\nu\,\alpha_\nu = \varepsilon_\nu\,d\nu$, d'où, compte tenu de la formule (10.65), on tire

$$\varepsilon_\nu/\alpha_\nu = \varepsilon_\nu^n = C^{te}(T,\ \nu). \tag{10.66}$$

Cette relation exprime la *loi de Kirchhoff* : *le rapport de l'émittance énergétique spectrale d'un corps à son coefficient d'absorption à une température donnée ne dépend pas des propriétés physiques du corps et est égal à l'émittance énergétique spectrale du corps noir.*

Le rapport $\varepsilon_\nu/\alpha_\nu$ est une *fonction universelle de la température et de la fréquence.* Elle est égale, à un facteur numérique près, à la densité spectrale du rayonnement en équilibre $u_\nu = u_\nu\ (\nu,\ T)$ dans la cavité de tout corps à une température donnée [v. (10.63)].

Kirchhoff a laissé aux physiciens le problème de la détermination de cette fonction universelle. Les solutions progressives de ce problème sont liées aux noms de *Boltzmann*, *Wien*, *Jeans*, *Michelson*, et sa solution définitive est due à *Planck* qui a introduit le premier les concepts quantiques dans la physique.

Loi de Stefan-Boltzmann.— Appliquons au rayonnement en équilibre l'équation (3.27) qui lie les équations d'état et d'énergie:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p.$$

Pour le rayonnement en équilibre $p = u/3$ et $U = uV$ et donc [v. (3.27)]

$$T\frac{du}{dT} = 4u. \tag{10.67}$$

On en obtient après l'intégration la variation de la densité totale d'énergie du rayonnement en équilibre en fonction de la température

$$u = \sigma T^4, \tag{10.68}$$

que l'on appelle *loi de Stefan-Boltzmann*: *la densité d'énergie du rayonnement en équilibre est proportionnelle à la quatrième puissance de la température thermodynamique.*

Stefan a établi cette loi en 1879 sur la base de résultats expérimentaux, et Boltzmann l'a obtenue en 1884 sur la base du second principe de la thermodynamique par le procédé que nous venons de décrire.

La *constante d'intégration* σ (*constante de la loi de Stefan-Boltzmann*) ne se détermine pas thermodynamiquement. Les expériences et la physique statistique donnent la valeur suivante: $\sigma = 7,64 \cdot 10^{-16}$ J/(K$^4 \cdot$m^3).

Equations d'état et d'énergie et entropie du rayonnement en équilibre.— Nous sommes maintenant en mesure d'écrire les équations d'état et d'énergie du rayonnement en équilibre:

$$p = {}^1/_3\, \sigma T^4, \tag{10.69}$$

$$U = \sigma T^4 V. \tag{10.70}$$

Connaissant ces équations il n'est pas difficile de calculer l'entropie du rayonnement. En effet, de l'équation

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} = \frac{V\,\mathrm{d}u + (p+u)\,\mathrm{d}V}{T}$$

on obtient $\mathrm{d}S = 4\sigma V T^2\,\mathrm{d}T + {}^4/_3\,\sigma T^3\,\mathrm{d}V = {}^4/_3\,\sigma\,(3VT^2\,\mathrm{d}T + T^3\,\mathrm{d}V) = \mathrm{d}\,({}^4/_3\,\sigma T^3 V)$, d'où

$$S = {}^4/_3 \sigma T^3 V \tag{10.71}$$

[en vertu du troisième principe de la thermodynamique ($S = 0$ à $T = 0$ K), la constante additive dans l'expression (10.71) de l'entropie est prise égale à zéro].

Puisque dans une transformation adiabatique $S = C^{te}$, la formule (10.71) permet de trouver l'équation de l'adiabatique du rayonnement en équilibre $VT^3 = C^{te}$ ou encore

$$pV^{4/3} = C^{te}. \tag{10.72}$$

En comparant l'équation (10.72) à l'équation (2.13) de l'adiabatique d'un gaz parfait, on constate que dans les transformations adiabatiques le rayonnement en équilibre se comporte comme un gaz parfait avec le rapport des capacités calorifiques $\gamma = {}^4/_3$. Mais cela ne signifie nullement que $\gamma = {}^4/_3$ pour le rayonnement en équilibre, il est égal à l'infini (v. problème 10.26).

Potentiels thermodynamiques et condition de stabilité du rayonnement en équilibre.— Pour le rayonnement en équilibre, de même que pour un gaz parfait (pour lequel les équations d'état et d'énergie sont également connues par expérience), la thermodynamique permet de trouver les expressions explicites des potentiels thermodynamiques $U(V, S)$, $F(T, V)$, $\Phi(p, T)$ et $H(p, S)$. Recherchons ces fonctions.

Etant donné que $U = \sigma T^4 V$ et $S = {}^4/_3\,\sigma T^3 V$, on peut écrire pour l'énergie interne du rayonnement considérée comme un potentiel

thermodynamique

$$U(V, S) = \sigma V \left(\frac{3}{4} \frac{S}{\sigma V}\right)^{4/3}, \qquad (10.73)$$

pour l'énergie de Helmholtz

$$F = U - TS = \sigma T^4 V - T^4/_3 \, \sigma T^3 V = - {}^1/_3 \, \sigma T^4 V, \qquad (10.74)$$

pour l'énergie de Gibbs

$$\Phi = F + pV = - {}^1/_3 \, \sigma T^4 V + {}^1/_3 \, \sigma T^4 V = 0, \qquad (10.75)$$

pour l'enthalpie

$$H = U + pV = \Phi + TS = TS = S \, (3p/\sigma)^{1/4}. \qquad (10.76)$$

Il apparaît de l'expression (10.75) que le potentiel thermodynamique $\Phi(T, p)$ ne peut pas servir de fonction caractéristique du rayonnement. Cela s'explique par le fait que suivant l'équation (10.69) les variables caractéristiques T et p ne sont pas indépendantes pour le rayonnement.

Considérons les conditions de stabilité du rayonnement en équilibre.

Etant donné que pour le rayonnement $p = {}^1/_3 \, \sigma T^4$, on a $(\partial p/\partial V)_T = 0$, $C_p = \infty$, $T/C_p = 0$. Les valeurs de ces grandeurs ne signifient pourtant pas que pour le rayonnement les conditions de stabilité (6.16)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad \text{et} \quad \frac{T}{C_p} > 0$$

sont troublées, car $(\partial p/\partial V)_T$, T/C_p ne caractérisent pas la stabilité du rayonnement. Le fait est que les conditions de stabilité (6.16) ont été obtenues pour un système homogène fermé qui n'échange pas de particules avec l'extérieur, tandis que le rayonnement en équilibre est un système à nombre variable de particules, comme un liquide en équilibre avec sa vapeur. C'est précisément pour cette raison que dans le cas du rayonnement, de même que pour un système à deux phases liquide-vapeur, les paramètres T et p ne sont pas indépendants, la capacité calorifique $C_p = \infty$ et $(\partial p/\partial V)_T = 0$. Les conditions de stabilité (6.16) ne sont donc pas applicables au rayonnement en équilibre. La condition de stabilité $T/C_V > 0$ est elle aussi inapplicable à ce rayonnement, parce que le transfert de chaleur au rayonnement à volume constant est lié à l'émission des photons par les parois.

La stabilité du rayonnement en équilibre peut pourtant être caractérisée par le coefficient adiabatique $(\partial p/\partial V)_S$ parce que dans la détente adiabatique l'échange de particules entre le rayonnement et les parois blanches qui l'entourent ne se produit pas. Ainsi, la stabilité du rayonnement se détermine par l'une des conditions (6.17),

à savoir par

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0.$$

Connaissant l'équation (10.72) de l'adiabatique du rayonnement, il est aisé de s'assurer que cette condition de stabilité est satisfaite. En effet, en utilisant l'équation (10.72), on trouve

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{4}{3}\frac{p}{V} = -\frac{4\sigma T^4}{9V} < 0.$$

Loi de Wien.— La loi de Stefan-Boltzmann donne l'expression pour la densité totale d'énergie du rayonnement en équilibre, mais elle ne dit rien de sa composition spectrale. En étudiant le rayonnement interne d'une enceinte (avec piston mobile) dont les parois sont à réflexion totale (fig. 34) et en appliquant à ce rayonnement les lois de la thermodynamique et de l'électrodynamique, W. Wien a établi, en 1893, une loi qui détermine d'importantes propriétés de la fonction u_ν exprimant la densité spectrale de l'énergie du rayonnement en équilibre. Quant à la fonction u_ν elle-même, elle ne peut pas être déterminée par ce procédé. Elle ne peut être définie qu'à l'aide des méthodes statistiques. Essayons d'obtenir la loi de Wien.

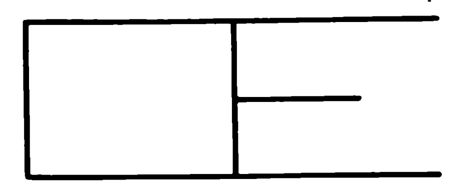


Fig. 34

Lors du déplacement du piston la température de rayonnement varie, compte tenu du caractère adiabatique de la transformation, suivant la loi

$$VT^3 = C^{te}.$$

La fréquence et l'énergie du rayonnement varient elles aussi par suite de la réflexion sur le piston à réflexion totale en mouvement, parce que le rayonnement effectue dans ce cas un travail sur le piston. Les variations de ces deux grandeurs sont faciles à trouver par application des lois de la thermodynamique et de l'électrodynamique (v. problème 10.25). Elles se déterminent par les relations

$$\nu/T = C^{te}, \tag{10.77}$$

$$u_\nu/T^3 = C^{te}, \tag{10.78}$$

d'où il résulte :

$$u_\nu T^3 = \psi(\nu/T), \quad u_\nu = T^3\psi(\nu/T),$$

$$u_\nu = \nu^3 (T^3/\nu^3)\cdot\psi(\nu/T) = \nu^3 f(\nu/T) \tag{10.79}$$

ou encore

$$u_\lambda = \lambda^{-5}\varphi(\lambda T), \tag{10.80}$$

puisque $u_\nu \mid d\nu \mid = u_\lambda \mid d\lambda \mid$.

Les formules (10.79) et (10.80) expriment la loi de Wien sur l'énergie de rayonnement respectivement par unité d'intervalle de fréquence et par unité d'intervalle de longueur d'ondes à la température T. Ainsi, on voit que l'application de la thermodynamique et de l'électrodynamique au rayonnement en équilibre ne permet pas de résoudre complètement le problème de la détermination de la densité spectrale du rayonnement $u_\nu(\nu, T)$. Toutefois, en ramenant la résolution du problème de la détermination de cette fonction de deux variables ν et T au problème de la détermination de la fonction $f(\nu/T)$ d'une seule variable ν/T, la thermodynamique et l'électrodynamique ont permis d'obtenir une information suffisamment grande sur les propriétés du rayonnement. Aussi l'établissement de la loi de Wien (10.79) a-t-il constitué une étape importante dans la découverte des lois régissant le rayonnement en équilibre.

Cette loi a d'importantes conséquences :

a) la loi de Wien conduit à un déplacement du maximum de densité spectrale de l'énergie de rayonnement lorsque sa température varie (ce qui explique pourquoi la loi de Wien est également désignée sous le nom de loi du déplacement). Déterminons la longueur d'onde λ_m à laquelle correspond la densité maximale de l'énergie u_{λ_m} du rayonnement en équilibre. A cet effet, dérivons l'expression (10.80) par rapport à λ et annulons la dérivée: $-5\varphi(\lambda_m T) + \lambda_m T\varphi'(\lambda_m T) = 0$, d'où

$$\lambda_m T = b, \tag{10.81}$$

où b est la *constante de Wien* égale à $2{,}9\cdot 10^{-3}$ m·K, comme l'a montré l'expérience.

La formule (10.81) exprime la *loi du déplacement de Wien*: *la longueur d'onde à laquelle correspond le maximum de densité spectrale de l'énergie du rayonnement en équilibre* (*du corps noir*) *est inversement proportionnelle à la température thermodynamique* *) ;

b) la loi de Wien (10.79) permet de construire d'après une courbe donnée de répartition de l'énergie suivant le spectre du rayonnement du corps noir à une température quelconque T une courbe analogue à toute autre température T_1.

En effet, soit donnée la courbe de répartition à la température T. Cherchons l'expression de la courbe analogue à la température T_1. Faisons usage de la relation (10.77): $\nu/T = \nu_1/T_1 = C^{te}$. On tire alors de la formule de Wien

$$u_\nu(T_1, \nu_1) = \nu_1^3 f(\nu_1/T_1) = (T_1/T)^3\nu^3 f(\nu/T) = \\ = (T_1/T)^3 u_\nu(T, \nu). \tag{10.81'}$$

---

*) Signalons que les positions des maximums des fonctions u_λ et u_ν ne sont pas confondues parce que des intervalles égaux de longueurs d'ondes ne correspondent pas à des intervalles égaux de fréquences (v. problème 10.18).

Il est évident que pour construire la courbe u_ν (T_1, ν_1) d'après la courbe u_ν (T, ν) il faut multiplier par $(T_1/T)^3$ chacune des ordonnées de la courbe donnée;

c) la formule de Wien conduit à la loi de Stefan-Boltzmann

$$u = \int_0^\infty u \, d\nu = \int_0^\infty \nu^3 f(\nu/T) \, d\nu$$

ou encore, en introduisant une nouvelle variable d'intégration $\nu/T = x$,

$$u = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x) \, dx = \sigma T^4 ;$$

d) la formule de Wien (10.80) et la loi du déplacement de Wien (10.81) montrent que la valeur de la densité maximale dans le spectre du rayonnement du corps noir est proportionnelle à la cinquième puissance de la température:

$$u_{\lambda m} = \mathrm{C^{te}} \cdot T^5.$$

Non-additivité de l'entropie des faisceaux cohérents. — La fonction de Wien $u_\nu = \nu^3 f(\nu/T)$ croît avec la température si la longueur d'onde reste constante [v. (10.81')]. Cela signifie que la fonction $f(x)$ est une fonction décroissante dans l'intervalle de $x=0$ à $x = \infty$.

L'équation fondamentale de la thermodynamique pour les densités spectrales de l'énergie et de l'entropie donne

$$\frac{ds_\nu}{du_\nu} = \frac{1}{T}.$$

Comme la température T ne change pas de signe, la dérivée ds_ν/du_ν est toujours positive et décroît lorsque u_ν augmente, en variant dans les limites de l'infini à zéro. Il s'ensuit que $s_\nu(u_\nu)$ est une fonction continûment croissante et non linéaire de son argument. La courbe représentative de cette fonction est pareille à celle de la figure 35. Lorsque $u_\nu = 0$, l'entropie s_ν est aussi nulle, et la courbe passe donc par l'origine des coordonnées, possède en ce point une tangente verticale, a une convexité tournée vers le haut et prend asymptotiquement une direction parallèle à l'axe des abscisses.

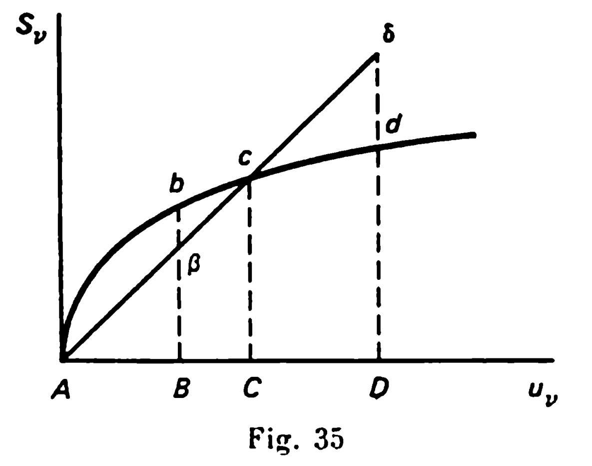


Fig. 35

De ce qui précède nous pouvons conclure que l'entropie des faisceaux cohérents n'est pas additive.

En effet, soit un rayonnement de fréquence déterminée d'énergie spécifique u_ν divisé à l'aide d'une mince plaquette en deux faisceaux d'énergies spécifiques $u_{\nu r}$ et $u_{\nu d}$, l'un des faisceaux étant réfléchi et l'autre réfracté, tels que

$$u_\nu = u_{\nu r} + u_{\nu d},$$

parce que l'énergie reste inchangée. Désignons par $s_{\nu r}$ et $s_{\nu d}$ les densités spectrales des entropies des deux faisceaux et démontrons qu'après la division du faisceau l'entropie totale a augmenté, c'est-à-dire qu'on a l'inégalité

$$s_\nu < s_{\nu r} + s_{\nu d}.$$

Soit $|AB| = u_{\nu r}$, $|AC| = u_{\nu d}$ et $|AD| = u_{\nu r} + u_{\nu d}$, de telle sorte que $|CD| = |AB|$ et $|Bb| = s_{\nu r}$, $|Cc| = s_{\nu d}$ et $|Dd| = s_\nu$. Si la fonction $s_\nu(u_\nu)$ est linéaire, on a

$$|D\delta| = |Cc| + |Bb|.$$

Pourtant, comme nous l'avons indiqué, la fonction $s_\nu(u_\nu)$ n'est pas linéaire et se représente par une courbe réduite, ce qui donne

$$|Dd| < |Cc| + |Bb|$$

ou

$$s_\nu < s_{\nu r} + s_{\nu d}. \tag{10.82}$$

Par conséquent, la division du faisceau est un processus irréversible, bien qu'à l'aide de miroirs ce processus puisse être rendu complètement réversible.

Il semble que l'on soit ici en présence d'une contradiction. Mais en réalité il n'en est pas ainsi. En effet, la conclusion sur l'irréversibilité du processus de décomposition du faisceau est basée sur l'hypothèse selon laquelle l'entropie totale des faisceaux réfléchi et réfracté peut s'obtenir en additionnant $s_{\nu r}$ et $s_{\nu d}$. C'est ainsi que nous avons opéré lors du calcul de l'entropie totale d'un système constitué par plusieurs parties [v. (10.61)]. Mais dans le cas considéré il faut agir autrement. Le fait est qu'en appliquant la formule (10.61) nous avons considéré que les faisceaux monochromatiques distincts étaient incohérents, c'est-à-dire indépendants l'un de l'autre. Or, les faisceaux réfléchi et réfracté sont parfaitement cohérents parce qu'ils proviennent d'un même faisceau.

Du point de vue de la thermodynamique l'application des règles différentes suivant qu'on additionne l'entropie de deux faisceaux ayant une même source ou de faisceaux d'origine différente est un mode nouveau d'aborder les phénomènes physiques qui sort du cadre de la thermodynamique. Mais cela est parfaitement naturel parce que la cohérence ou l'incohérence des rayons ne sont pas des paramètres thermodynamiques.

Aussi dès qu'on a recours à la thermodynamique statistique qui définit l'entropie par la probabilité d'état en conformité avec le principe de Boltzmann (3.39), le résultat (10.82) devient-il tout à fait évident. En effet, c'est seulement pour deux événements indépendants l'un de l'autre que la probabilité de leur réalisation simultanée est égale au produit des probabilités: $W = W_1 W_2$; par voie de conséquence c'est seulement pour ces deux événements qu'on a

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 \quad \text{et} \quad S = S_1 + S_2.$$

Si les événements ne sont pas indépendants l'un de l'autre, mais liés par des relations bien déterminées, on a $W \neq W_1 W_2$ et l'entropie cesse d'être additive: $S \neq S_1 + S_2$, ce qui s'observe précisément dans le cas considéré des faisceaux cohérents.

Formule de Planck. — L'établissement de la loi de Wien (10.79) est la limite de l'application de la thermodynamique à l'étude du rayonnement. L'impossibilité d'une détermination thermodynamique de la fonction universelle de Kirchhoff ou de la fonction $f(\nu/T)$, ainsi que la conclusion sur la croissance de l'entropie dans le processus réversible de réfraction de la lumière, qui est en contradiction avec la thermodynamique, témoignent du caractère limité de la thermodynamique. C'est seulement les conceptions statistiques et quantiques qui permettent de résoudre complètement et correctement le problème de la détermination de la fonction $u_\nu = u_\nu(\nu, T)$. Ce problème a été résolu par Planck.

Etablissons la formule de Planck pour la densité spectrale du rayonnement en équilibre.

Considérons le rayonnement d'une cavité à parois à réflexion totale (blanches). A l'équilibre, il comporte des oscillations propres dont la répartition ne dépend pas de la forme de la cavité, si les dimensions de celle-ci sont suffisamment grandes. Dans ces conditions, le nombre de fréquences propres situées dans l'intervalle de fréquence de ν à $\nu + d\nu$ est égal (v. problème 10.24) à

$$Z(\nu)\,d\nu = (8\pi V/c^3)\,\nu^2\,d\nu,$$

où V est le volume de la cavité ; c, la vitesse de la lumière dans le vide.

L'énergie moyenne par une oscillation de fréquence ν se détermine par la *formule de Planck* donnant l'énergie moyenne $\varepsilon(\nu)$ d'un oscillateur harmonique linéaire à la température T:

$$\varepsilon(\nu) = \frac{h\nu}{\exp[h\nu/(kT)] - 1},$$

où $h = 6{,}624 \cdot 10^{-34}$ J·s est la constante de Planck.

On peut donc écrire pour l'énergie de rayonnement aux fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$

$$u_\nu\,d\nu = \varepsilon(\nu)\,Z(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi V\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}\,d\nu,$$

d'où on tire la formule de Planck pour la densité spectrale d'énergie $u_\nu(\nu, T)$

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1}.$$

Il est évident que la densité de rayonnement totale a pour valeur *)

$$u = \int_0^\infty u_\nu(\nu, T)\,d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/(kT)} - 1} = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3/h^3}\,T^4.$$

Cette formule est celle de la *loi de Stefan-Boltzmann* (10.68) avec

$$\sigma = 8\pi^5 k^4/(15c^3h^3).$$

L'énergie libre du rayonnement en équilibre s'obtient par résolution de l'équation de Gibbs-Helmholtz (5.36):

$$F = -T\int_0^T \frac{U}{T^2}\,dT = -TV\int_0^T \frac{u}{T^2}\,dT = -\frac{1}{3}\,\sigma T^4 V.$$

---

*) Etant donné que

$$\int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x - 1} = \int_0^\infty x^3\,(e^{-x} + c^{-2x} + e^{-3x} + \ldots)\,dx =$$

$$= \int_0^\infty x^3 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}\,dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}\int_0^\infty y^3 e^{-y}\,dy - \frac{\pi^4}{90}\,6 = \frac{\pi^4}{15} \quad (nx = y).$$

Connaissant ce potentiel thermodynamique du rayonnement on peut déterminer toutes ses propriétés thermodynamiques:

$$p = -(\partial F/\partial V)_T = \frac{1}{3}\sigma T^4 = \frac{1}{3}u,$$

$$S = -(\partial F/\partial T)_V = \frac{4}{3}\sigma T^3 V, \text{ etc.}$$

§ 54. Thermodynamique du plasma

On appelle *plasma* un gaz fortement ionisé dont la plupart des particules constitutives ont des charges électriques de signes contraires de sorte que la charge totale est nulle.

Un tel état de la substance se rencontre dans les étoiles, dans l'ionosphère de la Terre, dans la décharge gazeuse, dans les gaz portés à une température très élevée, dans les flammes, lors des explosions, etc.

Le plasma diffère fortement et à plusieurs égards d'un gaz ordinaire, il présente dans certains phénomènes une grande similitude avec les électrolytes et les conducteurs solides (métaux, semi-conducteurs) et possède des propriétés spécifiques, ce qui explique le nom de *quatrième état* de la matière qu'on lui donne.

Ces particularités du plasma sont dues essentiellement au fait que les forces électriques d'interaction entre ses particules constitutives sont des forces à grande portée. En effet, si dans un gaz ordinaire le potentiel Φ_m des forces intermoléculaires décroît rapidement avec la distance r (dans le cas de forces d'attraction de Van der Waals, $\Phi_m \sim 1/r^6$) et les particules en mouvement n'interagissent de façon appréciable que lors des collisions, le potentiel Φ_e d'interaction entre les particules du plasma varie suivant la loi de Coulomb en raison inverse de la première puissance de la distance: $\Phi_e \sim 1/r$, ce qui conduit à l'interaction des particules également à de grandes distances (et donc à une interaction de longue durée).

Ainsi, chaque particule interagit simultanément avec tout un ensemble de particules voisines, ce qui signifie qu'en fait le plasma n'est pas un gaz, mais un système particulier dont l'état est maintenu par des forces à grande distance. Grâce à la grande portée des forces coulombiennes et à la mobilité électronique élevée ce sont les processus collectifs, c'est-à-dire les oscillations et les ondes de divers types, qui jouent un rôle déterminant dans le plasma.

La plupart de nos connaissances sur le plasma ont été acquises par l'étude de la décharge électrique dans les gaz. De nos jours, l'étude du plasma suscite un intérêt pratique considérable en rapport avec le problème de l'utilisation énergétique des réactions de fusion thermonucléaire contrôlées et l'utilisation du plasma comme fluide moteur dans les générateurs magnétohydrodynamiques. A une température suffisamment élevée du gaz, quand il se trouve à l'état de

plasma et ses particules constitutives sont animées de grandes vitesses, il devient possible de franchir la barrière de potentiel coulombienne lors des collisions entre les noyaux atomiques et donc de réaliser la fusion thermonucléaire. C'est l'excitation des réactions de fusion nucléaire dans le deutérium que offre un intérêt pratique particulier parce que dans ce cas ces réactions doivent se produire à des températures relativement plus basses ($T \approx 10^6$ K). La « combustion » des noyaux de deutérium par suite de leur fusion en particules alpha s'accompagne d'un dégagement d'une grande énergie.

Envisageons un plasma en équilibre thermodynamique, constitué par deux espèces de particules de charges opposées (e et $-e$). Par suite de la grande portée des forces coulombiennes, l'interaction entre les composants du gaz chargés électriquement l'emporte, même avec un taux modéré d'ionisation α du gaz, sur l'interaction avec les particules neutres, ce qui permet de considérer le plasma dans beaucoup de cas comme un gaz totalement ionisé. Comme le montre la formule de Saha (10.38')

$$\alpha = \left[1 + \frac{pb}{(kT)^{5/2}} e^{I/(kT)}\right]^{-1/2},$$

pour obtenir un haut taux d'ionisation α, il faut avant tout réduire la pression p. L'état raréfié du plasma est soumis à la condition suivante: l'énergie moyenne de l'interaction coulombienne entre deux particules $e^2/\langle r\rangle$ (où $\langle r\rangle$ est la distance moyenne entre les particules) doit être petite par rapport à l'énergie kT d'agitation thermique

$$\frac{e^2}{\langle r\rangle} < kT.$$

Pour obtenir un plasma totalement ionisé il faut porter le gaz à une température T telle que l'énergie d'agitation thermique de l'atome soit égale ou supérieure à l'énergie I de son ionisation (*condition d'ionisation totale*):

$$kT \geqslant I.$$

Dans le cas de l'hydrogène ou du deutérium le potentiel d'ionisation est égal à 13,595 eV, si bien qu'un plasma d'hydrogène totalement ionisé peut être obtenu à une température

$$T \geqslant \frac{1}{k} = \frac{13,595 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}{1,38 \cdot 10^{-16}} \text{ K} \approx 160\,000 \text{ K}.$$

A une température si élevée le plasma ne peut plus être considéré comme un système constitué uniquement de particules chargées, il faut tenir compte également de son rayonnement. En étudiant les propriétés thermodynamiques des systèmes à des températures allant jusqu'à 1000 K, nous n'avons pas tenu compte du rayonnement qui est toujours émis par les systèmes, parce que l'énergie de ce rayonne-

ment est petite par rapport à l'énergie d'agitation thermique des particules constituant le système. A une température très élevée une telle manière de procéder n'est plus justifiée. Il est facile de déterminer la température à laquelle la densité d'énergie σT^4 du rayonnement devient égale à la densité d'énergie $^3/_2\, kTn$ de l'agitation thermique des particules (où n est la concentration des particules):

$$\sigma T^4 = {}^3/_2 kTn, \quad T = \sqrt[3]{3kn/(2\sigma)}.$$

Pour un plasma suffisamment raréfié, lorsque la concentration des particules $n \approx 10^{21}$ m^{-3}, cette température $T \approx 3 \cdot 10^4$ K.

Ainsi, à la température d'ionisation totale du plasma ($T \approx \approx 10^5$ K) la densité d'énergie de rayonnement devient prépondérante avec comme conséquence importante, nuisible pour les réactions de fusion thermonucléaire, que l'isolation adiabatique du plasma devient difficile.

Pour mettre en évidence les propriétés thermodynamiques du plasma, cherchons, en tant que potentiel thermodynamique, son énergie libre à une température pas trop élevée, lorsque l'énergie libre de rayonnement peut être négligée. La prise en compte de cette dernière ne présente pas de difficultés et est facilement réalisable si la température du plasma $T \approx 10^5$ K.

L'énergie interne U du plasma est la somme de l'énergie cinétique U_{par} du mouvement désordonné de ses particules (énergie interne d'un gaz parfait) et de l'énergie moyenne U_e de leur interaction électrostatique:

$$U = U_{\text{par}} + U_e.$$

Ni U_{par}, ni U_e ne sont calculées en thermodynamique, elles sont tirées de l'expérience ou obtenues par des méthodes de la physique statistique. Quant à la valeur de U_{par}, nous la connaissons: $U_{\text{par}} = C_V T$. L'expression donnant U_e est de la forme (v. problème 10.27)

$$U_e = -e^2 N/d,$$

où e est la charge des particules; N, le nombre de particules d'une seule espèce dans le volume V; $d = \sqrt{kTV/(8\pi Ne^2)}$, le rayon (ou distance) de Debye déterminant la profondeur de pénétration d'un champ électrique extérieur dans le plasma. La valeur négative de U_e est due à la prédominance des forces d'attraction vers le plasma vu que chaque charge est entourée d'un nuage dans lequel les charges de signe opposé sont prédominantes (mise sous écran de Debye).

Ainsi, l'énergie interne du plasma a pour expression

$$U = C_V T - Ne^2 \sqrt{8\pi Ne^2/(kTV)}.$$

Mais cette expression de $U\ (T,\ V)$ n'est pourtant pas celle d'un potentiel thermodynamique. Si les variables indépendantes sont T

et V, le potentiel thermodynamique est constitué par l'énergie de Helmholtz F (T, V) que nous chercherons en faisant usage de l'équation de Gibbs-Helmholtz (5.29):

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V,$$

d'où

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} \mathrm{d}T + I(V)\,T,$$

ce qui donne dans notre cas

$$F = -C_V T \ln T - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}} + I(V)\,T. \qquad (10.83)$$

Dans ce cas la constante thermodynamiquement indéterminée I (V) ne peut pas être trouvée à l'aide du troisième principe, parce que le gaz parfait n'obéit pas à cette loi. Néanmoins, la formule (10.83) permet de calculer I (V) si l'on tient compte du fait que l'énergie de Helmholtz d'un plasma très raréfié ($N/V \to 0$) doit coïncider avec l'énergie de Helmholtz d'un gaz parfait. Ainsi, on tire de (10.83)

$$F = F_{\text{par}} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}}, \qquad (10.84)$$

où F_{par} est l'énergie libre d'un gaz parfait. |

A une température $T \geqslant 10^5$ K il faut tenir compte du rayonnement, en ajoutant à l'expression (10.84) l'énergie libre de rayonnement (10.74). Dans ces conditions, l'énergie libre du plasma aura pour valeur

$$F = F_{\text{par}} - \frac{2}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV}} - \frac{1}{3}\sigma T^4 V.$$

L'équation d'état, l'entropie et la capacité calorifique du plasma peuvent être déterminées à l'aide des formules

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V.$$

En se servant de l'expression (10.84), on obtient

$$p = \frac{\nu RT}{V} - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV^3}}, \qquad (10.85)$$

$$S = (C_V)_{\text{par}} \ln T + \nu R \ln V - \frac{1}{3} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3 V}},$$

$$C_V = (C_V)_{\text{par}} + \frac{1}{2} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT^3 V}}. \qquad (10.86)$$

La pression et l'entropie sont plus petites pour le plasma que pour un gaz parfait, ce qui s'explique par la prédominance des forces

d'attraction dans le plasma. Quant à la capacité calorifique du plasma, elle est plus grande que celle d'un gaz parfait, ce qui est aussi physiquement clair : lors de l'augmentation de la température du plasma l'énergie doit être dépensée non seulement pour augmenter l'énergie cinétique du mouvement désordonné de ses particules, mais aussi pour augmenter l'énergie potentielle moyenne d'interaction entre les particules par suite de la variation du nuage de particules de signe opposé qui entoure chacune des particules.

Indiquons maintenant les propriétés spécifiques du plasma qui le distinguent nettement d'un gaz réel ordinaire :

1) l'équation d'état du plasma [v. (10.85)] à l'approximation considérée est de la forme

$$pV = \nu RT\left(1+\frac{A}{\sqrt{V}}\right), \quad A=-\frac{e^2}{3kT}\sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kT}},$$

d'où il résulte qu'à la différence d'un gaz réel ordinaire l'équation d'état du plasma ne s'exprime pas sous forme virielle (1.6). Cela signifie que dans le plasma l'interaction entre les particules ne peut pas être subdivisée en interactions doubles, triples, ... et que le plasma lui-même ne doit pas être considéré comme un système de particules mises sous écran dont le potentiel d'interaction est à courte portée ;

2) la grande portée des forces d'interaction coulombiennes explique aussi une autre particularité du plasma, à savoir l'existence d'oscillations longitudinales propres : *une variation de la densité des électrons du plasma, produite à un certain instant ne relaxe pas comme la densité dans un gaz ordinaire, mais oscille avec une fréquence déterminée qui ne dépend que de la concentration électronique.* Ces oscillations sont dues au fait que la variation de densité des électrons en un endroit quelconque du plasma est liée à l'apparition en cet endroit d'une charge d'espace dont le champ agit sur le mouvement des électrons déplacés, en faisant apparaître une force de rappel proportionnelle au déplacement des électrons. Sous l'action de cette force les électrons vibrent avec une fréquence déterminée. Cherchons cette fréquence. Pour cela, dans le plasma à concentration électronique n, isolons par la pensée un parallélépipède rectangle de longueur $\mathrm{d}x$ et d'aire de la section droite S (le volume du parallélépipède $\mathrm{d}V = S\,\mathrm{d}x$; fig. 36). La masse des ions étant grande, leur vitesse de mouvement est beaucoup plus petite que celle des électrons, si bien que les ions peuvent être considérés comme immobiles. Supposons qu'à un certain instant les électrons contenus dans le volume isolé subissent un déplacement $\xi(x)$ par rapport aux ions. Alors, la charge d'espace qui prend naissance dans ce parallélépipède s'exprime par

$$dq = neS\xi(x) - enS\xi(x+\mathrm{d}x) \approx -en\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}S\,\mathrm{d}x = -en\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}V.$$

Par conséquent, la densité de charge est

$$\rho = \frac{dq}{dV} = -en\frac{d\xi}{dx}.$$

L'équation du mouvement de l'électron s'écrit sous la forme

$$m\ddot{\xi} = eE.$$

Pour trouver l'intensité E du champ, utilisons, l'équation

$$\text{div}\ \mathbf{E} = 4\pi\rho \quad \text{ou} \quad \frac{dE}{dx} = -4\pi en\frac{d\xi}{dx},$$

d'où

$$E = -4\pi ne\,\xi.$$

On a donc

$$m\ddot{\xi} = -4\pi ne^2\xi \quad \text{et} \quad \ddot{\xi} + 4\pi ne^2\xi/m = 0,$$

ce qui témoigne de l'apparition dans le plasma des oscillations électriques longitudinales à la fréquence cyclique

$$\omega_0 = \sqrt{4\pi ne^2/m}. \tag{10.87}$$

Pour une concentration de $n = 10^{16}$ m^{-3} électrons dans le plasma la fréquence propre des oscillations du plasma est égale à $\omega_0 = 5\cdot10^8$ s^{-1}, ce qui correspond à des longueurs d'ondes décimétriques.

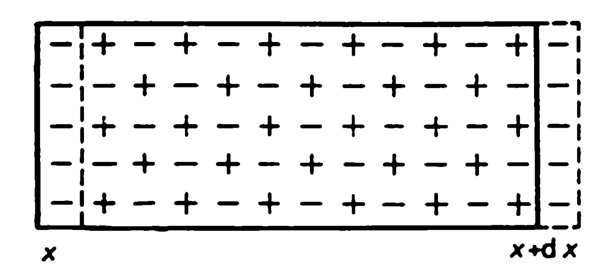


Fig. 36

L'existence des oscillations dans le plasma a été établie pour la première fois en 1906 par J.W.S. Rayleigh et, indépendamment de lui, en 1929 par I. Langmuir qui a obtenu la formule (10.87) pour la fréquence ω_0 (que l'on appelle *fréquence de Langmuir* d'oscillations du plasma).

Considérons avant de clore ce paragraphe la stabilité thermodynamique du plasma. En utilisant les formules (10.85) et (10.86), on trouve les conditions de stabilité d'un plasma raréfié sous la for-

me suivante:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{V^2} + \frac{1}{2} Ne^2 \sqrt{\frac{8\pi Ne^2}{kTV^5}} < 0,$$

$$\frac{T}{C_V} = \frac{T}{(C_V)_{\text{par}} + 1/2 Ne^2 \sqrt{8\pi Ve^2/(kT^3V)}} > 0.$$

Ces expressions donnant les coefficients de stabilité montrent que dans les mêmes conditions le plasma est moins stable qu'un gaz parfait:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > -\frac{\nu RT}{V^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{\text{par}}, \quad \frac{T}{C_V} < \frac{T}{(C_V)_{\text{par}}}.$$

PROBLÈMES

10.1. La variation de la f.é.m. d'une certaine pile en fonction de la température est donnée par la formule

$$\mathscr{E} = 0,96446 + 1,74\,(t - 25)\cdot 10^{-4} + 3,8\,(t - 25)^2\cdot 10^{-7}\ \text{V}.$$

Déterminer la partie de la f.é.m. de la pile fournie par le réservoir de chaleur et calculer la chaleur de la réaction à 25 °C.

10.2. Déterminer la variation en fonction de la pression extérieure de la f.é.m. d'une pile hydro-électrique réversible.

10.3. Si la densité d'un gaz de Van der Waals est petite, il existe un seul point d'inversion. Montrer que dans le cas général de densité quelconque il existe deux points d'inversion et construire la courbe d'inversion du gaz de Van der Waals en coordonnées T, p.

10.4. Montrer qu'au point d'inversion

$$C_p - C_V = V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

10.5. Calculer l'effet magnétocalorifique $(\partial T/\partial H)_S$ pour des substances obéissant à la loi de Curie-Weiss: $\varkappa = C/(T - \theta)$, où θ est le point de Curie paramagnétique.

10.6. Montrer que la variation de la constante d'équilibre avec la température se détermine par l'équation de Van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_p}{RT^2}$$

où Q_p est l'effet thermique de la réaction à pression constante.

10.7. Etablir les conditions d'équilibre d'un système hétérogène à n phases et k composants.

10.8. Dans la réaction de formation du gaz à l'eau

$$H_2O + CO = CO_2 + H_2,$$

l'état d'équilibre s'est établi à $T = 1259$ K. Sachant que la composition moléculaire en équilibre est la suivante: $m_{CO_2} = 0,7$ mole; $m_{CO} = 9,46$ moles; $m_{H_2O} = 9,46$ moles; $m_{H_2} = 80,38$ moles, calculer la constante d'équilibre K_p.

10.9. A la température $T = 717$ K, la réaction de formation de l'hydrogène iodé

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

a atteint l'état d'équilibre. Connaissant le nombre initial de moles d'iode $m_{I_2} = 2,94$ moles et le nombre initial de moles d'hydrogène $m_{H_2} = 8,1$ moles, cal-

culer le nombre de moles de HI à l'état d'équilibre. La constante d'équilibre à $T = 717$ K est connue: $K_p = K_c - 0{,}01984$.

10.10. Calculer la fugacité d'un gaz réel à toute pression d'après son isotherme expérimentale $V(p)$.

10.11. En partant de la condition d'équilibre entre les phases gazeuse et solide d'une même substance, obtenir une expression pour la constante entropique d'un gaz parfait.

10.12. Trouver le nombre de degrés thermodynamiques de liberté d'un système constitué par une solution: a) de KCl et de NaCl dans l'eau en présence des cristaux des deux sels et des vapeurs; b) de ces sels en présence de la glace, des cristaux des deux sels et des vapeurs; c) du sucre dans l'eau et dans le kérosène en présence de la glace et de la vapeur.

10.13. La règle des phases de Gibbs a été établie dans l'hypothèse où chacun des composants entre dans la composition de toutes les phases. Comment sera modifiée la règle des phases si chacun des composants n'entre pas dans toutes les phases?

10.14. En considérant sur la base de l'équation fondamentale de la théorie de l'équilibre des systèmes binaires un système diphasique constitué de deux liquides volatils et de leurs vapeurs, établir les règles de Konovalov: *la pression de la vapeur d'un mélange croît avec l'augmentation de celui des composants dont la phase vapeur est plus riche* (première règle de Konovalov); *si un mélange binaire est tel que la courbe de tension de la vapeur de ce système passe par un maximum ou un minimum, la composition du liquide et de la vapeur en ces points extrémaux est la même* (*deuxième règle de Konovalov*).

10.15. Montrer que si la densité spectrale énergétique du rayonnement u_ν dépendait de la substance des parois de l'enceinte, on pourrait réaliser le moteur perpétuel de seconde espèce.

10.16. Etablir la relation entre l'émittance énergétique spectrale ε_ν du corps noir et la densité spectrale énergétique u_ν de son rayonnement en équilibre thermique.

10.17. En partant du concept de quanta de lumière, calculer la pression exercée par le rayonnement en équilibre sur une paroi à réflexion totale.

10.18. Montrer que la longueur d'onde λ_m, correspondant au maximum de la densité spectrale énergétique u_ν du rayonnement en équilibre, et la fréquence ν_m, pour laquelle la fonction u_ν passe par un maximum, ne correspondent pas l'une à l'autre, c'est-à-dire que $\lambda_m \nu_m \neq c$. Qu'est-ce qui détermine la non-coïncidence de ces maximums pour les différentes fonctions spectrales et à quelle condition ces maximums sont-ils confondus?

10.19. Déterminer la température T_m à laquelle une portion de spectre entre λ et $\lambda + d\lambda$ se caractérise par la plus grande densité relative du rayonnement, de sorte que cette densité présente un maximum pour la longueur d'onde λ ou pour la fréquence $\nu = c/\lambda$ qui lui correspond.

10.20. Déterminer le rapport dans lequel augmentera l'entropie du rayonnement du corps noir dans une enceinte de volume V à parois à réflexion totale par suite de sa détente dans un volume V_1 complètement vidé, limité par les mêmes parois.

10.21. Soit un haut cylindre à parois à réflexion totale placé verticalement dans un champ de gravitation et rempli de rayonnement en équilibre à la température T. La pression en bas, égale à $^1/_3$ de la densité d'énergie de rayonnement, doit être supérieure à la pression en haut d'une quantité égale au poids, rapporté à l'unité de surface, de toutes les couches de rayonnement situées plus haut. Mais d'un autre côté, suivant la loi de Stefan-Boltzmann, la densité de rayonnement est proportionnelle partout à la quatrième puissance de la température, ce qui conduit à l'égalité des densités d'énergie de rayonnement à tous les niveaux du potentiel de gravitation. Expliquer cette contradiction.

10.22. Montrer que l'équilibre des rayonnements émis par divers corps dans une enceinte à parois à réflexion totale est instable et établir que le rayon-

nement en équilibre est un système de rayons se trouvant à l'état d'équilibre stable à une même température pour tous les rayons.

10.23. Montrer que dans une transformation adiabatique le rayonnement du corps noir reste noir, mais change de température.

10.24. Déterminer le nombre d'ondes stationnaires dans une enceinte de volume V dans l'intervalle de fréquence compris entre ν et $\nu + d\nu$.

10.25. Montrer que la fonction pour la densité spectrale de l'entropie du rayonnement en équilibre thermique possède la structure suivante:

$$S = (\nu,\ T) = \nu^2\varphi\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

où $\varphi\left(\frac{\nu}{T}\right)$ est une certaine fonction.

10.26. Déterminer C_V, C_p, $C_p - C_V$ par unité de volume du rayonnement en équilibre. Comparer C_V par unité de volume d'un gaz monoatomique avec C_V du rayonnement en équilibre qu'il contient.

10.27. Calculer l'énergie interne d'un plasma raréfié occupant un volume V et constitué par deux espèces de particules chargées de signes contraires (N est le nombre de particules de chaque espèce portant les charges e et $-e$).

10.28. Le principe d'équivalence entre masse et énergie signifie qu'à côté de la transformation de la substance en rayonnement il peut se produire le processus inverse, c'est-à-dire la transformation du rayonnement en substance. Déterminer la température à laquelle est créée une paire électron-positron dans un système gaz électronique-rayonnement en équilibre.

CHAPITRE 11

PHÉNOMÈNES DE SURFACE

En examinant l'équilibre entre les phases en contact d'un système hétérogène, nous n'avons pas tenu compte jusqu'à présent des propriétés particulières de la surface de séparation et de leur influence sur l'équilibre. Nous avons considéré que l'énergie interne *U* et l'énergie de Helmholtz *F* d'un système à deux ou plusieurs phases était égale à la somme des énergies internes ou des énergies de Helmholtz des phases constitutives.

La couche superficielle d'une phase ayant une épaisseur de l'ordre du rayon d'interaction moléculaire (1 nm) ses molécules interagissent non seulement avec les molécules de cette phase mais également avec les molécules voisines d'une autre phase, de sorte que les propriétés physiques de cette couche diffèrent des propriétés à l'intérieur (en profondeur) de la phase.

Vu que la surface d'un corps croît proportionnellement au carré de ses dimensions et le volume, proportionnellement au cube de ses dimensions, dans le cas des corps de grandes dimensions les effets de surface peuvent être négligés devant les effets en volume.

Pourtant si la substance est à l'état de grains fins, un tel système présente une surface très développée et les calculs effectués sans tenir compte des effets de surface peuvent conduire à des résultats erronés.

●

§ 55. Tension superficielle et pression superficielle

La thermodynamique des phénomènes de surface a été développée par Gibbs. Il prenait la couche superficielle pour une nouvelle « phase superficielle », qui diffère des phases en volume par le fait que son épaisseur est extrêmement petite par rapport à deux autres dimensions, et considérait la couche superficielle comme une surface géométrique de séparation, en lui appliquant les équations thermodynamiques générales.

L'aire Σ de la surface d'une phase est un nouveau paramètre qui définit, au même titre que le volume V, l'état d'un système. L'augmentation de la surface d'un système à température et à volume constants s'accompagne de la dépense d'un travail parce que pour former une nouvelle surface certaines particules doivent passer de la

profondeur à la surface, ce qui est lié au travail contre les forces d'interaction moléculaire.

Désignons par σ la force généralisée correspondant au paramètre Σ. Alors le travail élémentaire effectué pour augmenter de $d\Sigma$ la surface du système (à $T = C^{te}$ et $V = C^{te}$) s'exprime par

$$\delta W = -dF_\Sigma = -\sigma d\Sigma,$$

et la différentielle de l'énergie libre du système lors des variations de ses T, V et Σ par

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \sigma\,d\Sigma.$$

La grandeur σ qui caractérise l'équilibre entre deux phases en contact est appelée *tension superficielle*; elle est égale à la force par unité de longueur sur la surface ou à la variation de l'énergie libre par unité de variation de la surface: $\sigma = dF_\Sigma/d\Sigma$. Il est évident que l'énergie superficielle a pour valeur

$$U_\Sigma = F_\Sigma - T\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T} = \sigma\Sigma - T\Sigma\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{V,\,\Sigma} = \Sigma\left(\sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right).$$

Considérons les conditions d'équilibre pour un système constitué de deux phases séparées par une surface de séparation. On sait que si les phénomènes superficiels sont négligés, les conditions d'équilibre entre deux phases d'une même substance sont les suivantes:

$$T' = T'', \quad p' = p'', \quad \mu' = \mu''. \tag{11.1}$$

Les mêmes raisonnements qui conduisent aux égalités (11.1), et que nous ne reprenons pas ici, donnent pour l'équilibre entre deux phases, compte tenu des phénomènes superficiels, les conditions suivantes:

$$T' = T'', \quad \mu' = \mu''.$$

Quant aux pressions des phases, l'équilibre entre les phases s'établit en général pour des pressions différentes des phases parce que les conditions d'équilibre tiennent compte maintenant des forces de tension superficielle sur la frontière entre deux phases. Cherchons cette condition d'équilibre mécanique pour un système à deux phases: liquide (′) et vapeur (″), en partant du minimum de l'énergie libre à $T = C^{te}$ et $V = C^{te}$.

La différentielle de l'énergie libre d'un système formé par le liquide, la vapeur et la surface de séparation entre ces phases, lorsque la température et le potentiel chimiques des phases sont les mêmes, a pour expression

$$dF = -p'\,dV' - p''\,dV'' + \sigma\,d\Sigma. \tag{11.2}$$

A l'équilibre, $dF = 0$ et donc $\sigma \, d\Sigma - p' \, dV' - p'' \, dV'' = 0$, et comme $V' + V'' = V = C^{te}$, on a

$$p' = p'' + \sigma \frac{d\Sigma}{dV'},$$

où $d\Sigma/dV'$ est la courbure de la surface de séparation des phases. Si la surface de séparation est sphérique, on a

$$\frac{d\Sigma}{dV'} = \frac{d\,(4\pi r^2)}{d(^4/_3\pi r^3)} = \frac{2}{r}$$

[r est considéré comme positif si la courbure de la surface est tournée vers la phase (′)]. Dans le cas d'une surface quelconque

$$\frac{d\Sigma}{dV'} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

où r_1 et r_2 sont les rayons principaux de courbure de la surface. Ainsi, à l'équilibre entre les gouttes sphériques de liquide (′) et la vapeur (″), la pression p' dans la goutte et la pression p'' de la vapeur sont liées par la condition

$$p' - p'' = 2\sigma/r \quad \text{ou} \quad p' = p'' + 2\,\sigma/r.$$

On voit que sur la surface de séparation entre deux phases (goutte-vapeur) la pression subit un saut égal à $2\sigma/r$. La grandeur $\sigma\,(1/r_1 + 1/r_2)$ ou $2\sigma/r$ (dans le cas d'une surface sphérique) est appelée *pression superficielle* ou *pression de Laplace*. Pour une surface de séparation plane ($r \to \infty$) entre le liquide et la vapeur, la pression de Laplace est nulle et la condition d'équilibre mécanique se confond dans ce cas avec la condition analogue ne tenant pas compte des phénomènes superficiels:

$$p' = p'' = p_\infty.$$

Comme il découle de la formule (11.2), la forme d'équilibre d'une goutte à volume constant ($V = C^{te}$) se détermine par le minimum de la surface Σ. Cela signifie que lorsque le liquide n'est soumis qu'à des forces de tension superficielle, elle prend une forme sphérique parce que c'est la sphère qui a une surface minimale pour un volume donné.

§ 56. Forme d'équilibre d'un monocristal. Principe de Gibbs-Curie et théorème de Woulfe

Lorsque le monocristal est en équilibre avec sa vapeur saturée ou son bain fondu, sa forme se détermine par le théorème de Woulfe démontré pour la première fois en 1885. Ce théorème, qui exprime la condition d'équilibre concrète du monocristal, peut être déduit de la condition d'équilibre générale d'un système à $T = C^{te}$ et

$V = C^{te}$:

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0.$$

Avant de passer à la démonstration de ce théorème, signalons que pour tout cristal il existe un point satisfaisant à la condition

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \sigma_3/h_3 = \sigma_4/h_4 = c, \qquad (11.3)$$

où σ_i sont les énergies libres superficielles spécifiques des faces du cristal *) ; h_i, les distances respectives des faces à ce point ($i = 1, 2, 3, 4$). En effet, envisageons deux faces contiguës OM et ON d'un cristal (fig. 37), dont les tensions superficielles sont σ_1 et σ_2, et traçons parallèlement à ces faces deux plans séparés des faces par des distances h_1 et h_2 qui satisfassent à la condition

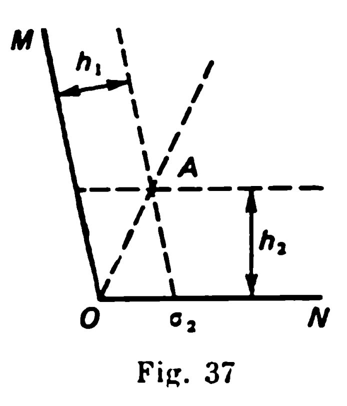


Fig. 37

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2. \qquad (11.4)$$

La ligne A d'intersection des plans est évidemment parallèle à l'arête O et, lorsque les distances h_1 et h_2 augmentent d'un même nombre de fois, elle se déplacera le long du plan OA. Ainsi, le plan OA est le lieu géométrique des points définis par la condition (11.4). Si l'on considère la troisième face et ensuite la quatrième, on peut s'assurer également que dans le plan OA il existe une droite satisfaisant à la condition

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \sigma_3/h_3$$

et que sur cette ligne il y a un point satisfaisant à la condition (11.3).

L'existence d'un tel point n'est pas liée à la supposition que le cristal est à l'état d'équilibre et donc, dans le cas général, ces points sont différents pour toutes les quatre faces données (sur leur nombre total N). Mais dans le cas d'un cristal en équilibre ce point est unique. En d'autres termes, la forme d'équilibre d'un monocristal se caractérise par le fait que ses faces sont éloignées d'un certain point (appelé *point de Woulfe*) à des distances proportionnelles aux tensions superficielles des faces:

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \sigma_3/h_3 = \ldots = \sigma_N/h_N.$$

Cette assertion est appelée *théorème de Woulfe*. Démontrons ce théorème.

La différentielle de l'énergie libre d'un système placé dans une enceinte thermostatée et constitué d'un monocristal, de son bain

*) Par souci de brièveté, la grandeur σ_i est appelée tout simplement *tension superficielle* par analogie avec le liquide. On doit pourtant garder en vue que ce n'est pas la même chose, parce que le processus de formation d'une nouvelle surface dans le cristal est lié dans le cas général à une déformation tridimensionnelle.

fondu (′) et de la surface qui les sépare s'exprime par

$$dF = -p\,dV - p'\,dV' + \sum_{i=1}^{N} \sigma_i\,d\Sigma_i = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i\,d\Sigma_i - (p-p')\,dV,$$

où Σ_i est la surface de la i-ième face du cristal.

A l'équilibre, $dF = 0$, par conséquent, le cristal qui est en équilibre avec son bain fondu prend, à volume V donné, une forme pour laquelle son énergie libre superficielle est minimale (*principe de Gibbs-Curie*) :

$$\sum_{i=1}^{N} \sigma_i\,d\Sigma_i = 0, \quad dV = 0. \quad (11.5)$$

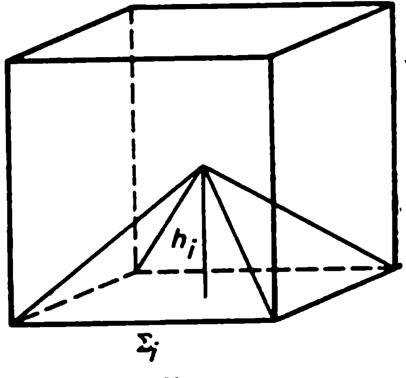


Fig. 38

Le volume du cristal peut être considéré comme étant égal à la somme des volumes des pyramides construites sur les faces du cristal et ayant leur sommet commun en un point quelconque à l'intérieur du cristal (fig. 38). Il est évident que

$$V = \frac{1}{3}\sum_i \Sigma_i h_i \quad \text{et} \quad dV = \frac{1}{3}\sum_i (\Sigma_i\,dh_i + h_i\,d\Sigma_i).$$

D'un autre côté, toute variation de volume est égale, à une quantité du second ordre de petitesse près, au déplacement de la surface Σ_i multiplié par la variation dh_i de la hauteur: $dV = \sum_i \Sigma_i\,dh_i$. Il en résulte que

$$\sum_i \Sigma_i\,dh_i = \frac{1}{2}\sum_i h_i\,d\Sigma_i \quad \text{et} \quad dV = \sum_i \Sigma_i\,dh_i = \frac{1}{2}\sum_i h_i\,d\Sigma_i$$

et le principe de Gibbs-Curie (11.5) qui détermine la condition de minimum de l'énergie libre superficielle $\sum_i \sigma_i \Sigma_i$, s'écrira sous la forme

$$\sum_{i=1}^{N} \sigma_i\,d\Sigma_i = 0, \quad (11.6)$$

à condition que

$$\sum_{i=1}^{N} h_i\,d\Sigma_i = 0. \quad (11.7)$$

Mais la condition (11.7) ne traduit pas toutes les liaisons entre les variations des surfaces lors de leurs déplacements possibles. Parmi ces déplacements figure aussi le déplacement du cristal dans l'espace sans changement de la forme. De tels déplacements indépendants du

cristal dans l'espace sont au nombre total de trois. Cela signifie que les variations possibles des surfaces des faces du cristal doivent satisfaire à trois équations de liaison:

$$\sum_i a_i \, d\Sigma_i = 0, \quad \sum_i b_i \, d\Sigma_i = 0, \quad \sum_i c_i \, d\Sigma_i = 0. \qquad (11.8)$$

Pour déterminer le minimum de la grandeur $\sum_{i=1}^{N} \sigma_i \Sigma_i$ dans les conditions (11.7) et (11.8), appliquons la méthode de Lagrange: multiplions les équations (11.7) et (11.8) respectivement par λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 et ajoutons-les à l'équation (11.6); il vient

$$\sum_{i=1}^{N} (\sigma_i + \lambda_1 h_i + \lambda_2 a_i + \lambda_3 b_i + \lambda_4 c_i) d\Sigma_i = 0. \qquad (11.9)$$

Etant donné les conditions (11.7) et (11.8), quatre variations de $d\Sigma_i$, par exemple $d\Sigma_1$, $d\Sigma_2$, $d\Sigma_3$, $d\Sigma_4$ ne sont pas indépendantes. Choisissons λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 de façon que les coefficients des variations dépendantes des surfaces s'annulent:

$$\begin{aligned}
\sigma_1 + \lambda_1 h_1 + \lambda_2 a_1 + \lambda_3 b_1 + \lambda_4 c_1 &= 0, \\
\sigma_2 + \lambda_1 h_2 + \lambda_2 a_2 + \lambda_3 b_2 + \lambda_4 c_2 &= 0, \\
\sigma_3 + \lambda_1 h_3 + \lambda_2 a_3 + \lambda_3 b_3 + \lambda_4 c_3 &= 0, \\
\sigma_4 + \lambda_1 h_4 + \lambda_2 a_4 + \lambda_3 b_4 + \lambda_4 c_4 &= 0.
\end{aligned} \qquad (11.10)$$

A partir de ces équations on tire

$$\lambda_1 = \Delta_1/\Delta, \quad \lambda_2 = \Delta_2/\Delta, \quad \lambda_3 = \Delta_3/\Delta, \quad \lambda_4 = \Delta_4/\Delta, \qquad (11.11)$$

où

$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1 & a_1 & b_1 & c_1 \\ h_2 & a_2 & b_2 & c_2 \\ h_3 & a_3 & b_3 & c_3 \\ h_4 & a_4 & b_4 & c_4 \end{vmatrix}, \quad \Delta_1 = -\begin{vmatrix} \sigma_1 & a_1 & b_1 & c_1 \\ \sigma_2 & a_2 & b_2 & c_2 \\ \sigma_3 & a_3 & b_3 & c_3 \\ \sigma_4 & a_4 & b_4 & c_4 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_2 = -\begin{vmatrix} h_1 & \sigma_1 & b_1 & c_1 \\ h_2 & \sigma_2 & b_2 & c_2 \\ h_3 & \sigma_3 & b_3 & c_3 \\ h_4 & \sigma_4 & b_4 & c_4 \end{vmatrix}, \text{ etc.} \qquad (11.12)$$

En tenant compte des expressions (11.10), on déduit de la formule (11.9) pour des variations indépendantes $d\Sigma_i$ ($i = 5, 6, \ldots, N$)

$$\sigma_i + \frac{\Delta_1}{\Delta} h_i + \frac{\Delta_2}{\Delta} a_i + \frac{\Delta_3}{\Delta} b_i + \frac{\Delta_4}{\Delta} c_i = 0. \qquad (11.13)$$

Les équations (11.10) et (11.13) constituent une illustration géométrique des conditions d'équilibre du cristal et sont valables pour tout point.

Appliquons les équations (11.10) au point en lequel est réalisée la condition (11.13); il vient

$$\sigma_i = ch_i \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$

En introduisant ces expressions de σ_i dans les déterminants (11.12), on obtient

$$\Delta_1 = -c\Delta, \quad \Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_4 = 0.$$

De l'équation (11.13) on tire

$$\sigma_i = ch_i \quad (i = 5, 6, \ldots, N),$$

ce qui constitue le contenu du *théorème de Woulfe*.

La tendance du cristal à prendre une forme d'équilibre définie par le théorème de Woulfe diminue lorsque les dimensions du cristal augmentent, de sorte que l'importance pratique de ce théorème concerne surtout les petits cristaux (non supérieurs à 1 nm).

Si pour une certaine face $\sigma_i/h_i > c$, cette face se vaporisera ou fondra et au contraire, si $\sigma_i/h_i < c$, elle croîtra et les vitesses de croissance u_i du cristal (à mesure qu'il s'approche de l'état d'équilibre) suivant les normales aux différentes faces seront proportionnelles aux énergies libres superficielles spécifiques de ces faces:

$$u_i = h_i/t, \ h_i = \sigma_i/c, \ u_i \sim \sigma_i.$$

§ 57. Rôle de la tension superficielle dans la formation d'une nouvelle phase. Germes

On sait que tout système à l'état d'équilibre stable se caractérise, suivant les conditions extérieures, par le minimum d'un de ses potentiels thermodynamiques et que si ces conditions changent, le système passe d'un état d'équilibre à un autre état stable. Par exemple, lorsqu'on fournit de la chaleur à l'eau soumise à la pression atmosphérique normale, soit elle s'échauffe, soit elle commence à bouillir et se transforme partiellement en vapeur dès que sa température atteint 100 °C. Mais on sait également que par une purification convenable du liquide on peut obtenir son état surchauffé, de sorte que la transition de phase (on dit encore changement de phase ou changement d'état) ne se produit même pas à une température notablement supérieure à la température d'ébullition sous une pression donnée. On observe une situation analogue également dans le cas d'autres transitions de phase du premier ordre *): dans une vapeur pure c'est la vitesse de condensation qui se trouve ralentie

*) On appelle transitions de phase du premier ordre les transformations de la substance s'accompagnant d'une absorption ou d'un dégagement de la chaleur (fusion, ébullition, etc.).

(vapeur surrefroidie), et dans un liquide ou dans une solution, c'est le passage à l'état cristallin qui traîne en longueur (sursaturation).

Un système homogène (une phase) peut exister dans un volume donné dans un certain intervalle de température, en possédant une énergie libre supérieure à celle d'un système inhomogène constitué de mêmes particules. Un tel état de la phase est métastable. Avec le temps le système passera à un état de valeur minimale de l'énergie libre, c'est-à-dire deviendra inhomogène. Ce passage est pourtant contrarié par l'effet de surface, c'est-à-dire par le fait que la formation dans une phase donnée de petits objets de l'autre phase conduit, par suite de l'énergie libre superficielle de ces objets, à une augmentation de l'énergie libre du système, de sorte que le passage devient thermodynamiquement désavantageux. Par exemple, le commencement de la condensation de la vapeur est rendu difficile du fait que lors de la formation de petites gouttes de liquide (de rayon R) leur énergie libre superficielle F_Σ, proportionnelle à R^2, croît plus rapidement que ne diminue leur énergie libre en volume, qui est proportionnelle à R^3. C'est pourquoi il se trouve que l'apparition de petites gouttes est thermodynamiquement désavantageux. Au contraire, dans le cas de grosses gouttes, à partir d'un certain $R = R_c$ la diminution du terme volume est plus rapide que la croissance du terme surface, si bien que la condensation devient possible : une telle goutte, apparue par suite des fluctuations, croîtra.

Pour toute phase métastable il existe une certaine dimension minimale que doit avoir un amas d'une autre phase, formé par suite des fluctuations, pour que cette dernière phase soit plus stable que la phase initiale. Pour des dimensions moindres la phase initiale reste plus stable que les fluctuations qui finissent par disparaître. De tels amas d'une nouvelle phase de dimensions minimales sont appelés *germes*.

Calculons le rayon critique de la goutte pour lequel commence la condensation de la vapeur. Supposons que les fluctuations ont fait naître au sein de l'ancienne phase à la température T, sous la pression p, un foyer d'une nouvelle phase, par exemple une goutte de liquide de rayon R dans la vapeur. L'énergie de Gibbs de la vapeur avant la formation de la goutte s'exprime par

$$\Phi_0 = \mu_1 (p, T) N,$$

où $\mu_1 (T\ p)$ est le potentiel chimique rapporté à une particule de la vapeur ; N, le nombre de particules constituant la vapeur.

Après la formation de la goutte, compte tenu de l'énergie de Helmholtz superficielle, l'énergie de Gibbs Φ du système sera égale à

$$\Phi = F + pV = N_1 f_1 + N_2 f_2 + \sigma\Sigma + p (N_1 v_1 + N_2 v_2) =$$
$$= N_1 (f_1 + pv_1) + N_2 (f_2 + pv_2) + \sigma\Sigma =$$
$$= N_1 \mu_1 (T, p) + N_2 \mu_2 (T, p) + \sigma\Sigma,$$

où N_1 est le nombre de particules de la vapeur ; N_2, le nombre de particules contenues dans la goutte ($N_1 + N_2 = N$) ; v_1 et v_2 sont les volumes respectivement de la vapeur et de la goutte ; f_1 et f_2, les énergies de Helmholtz par particule respectivement de la vapeur et de la goutte ; $\mu_2(T, p)$, le potentiel chimique de la substance dans la nouvelle phase (dans la goutte) sans tenir compte des effets de surface (c'est-à-dire pour une surface de séparation plane) ; σ, la tension superficielle ; Σ, l'aire de la surface de la nouvelle phase.

Par suite de la formation d'une nouvelle phase (du liquide) dans l'ancienne phase (la vapeur), la variation de l'énergie de Gibbs est égale à

$$\Delta\Phi = \Phi - \Phi_0 = (\mu_2 - \mu_1) N_2 + \sigma\Sigma.$$

Les grandeurs N_2 et Σ sont faciles à exprimer par le rayon R de la goutte :

$$\Sigma = 4\pi R^2, \quad N_2 = 4\pi R^3/(3v_2).$$

Ainsi,

$$\Delta\Phi = 4\pi R^3 (\mu_2 - \mu_1)/(3v_2) + 4\pi R^2\sigma. \tag{11.14}$$

Cette formule montre que $\Delta\Phi$ dépend différemment de R dans les deux cas possibles :

$$1)\ \mu_2 > \mu_1 ;\quad 2)\ \mu_2 < \mu_1.$$

Dans le premier cas, la nouvelle phase possède à T et p donnés un potentiel chimique plus grand que l'ancienne phase et est moins

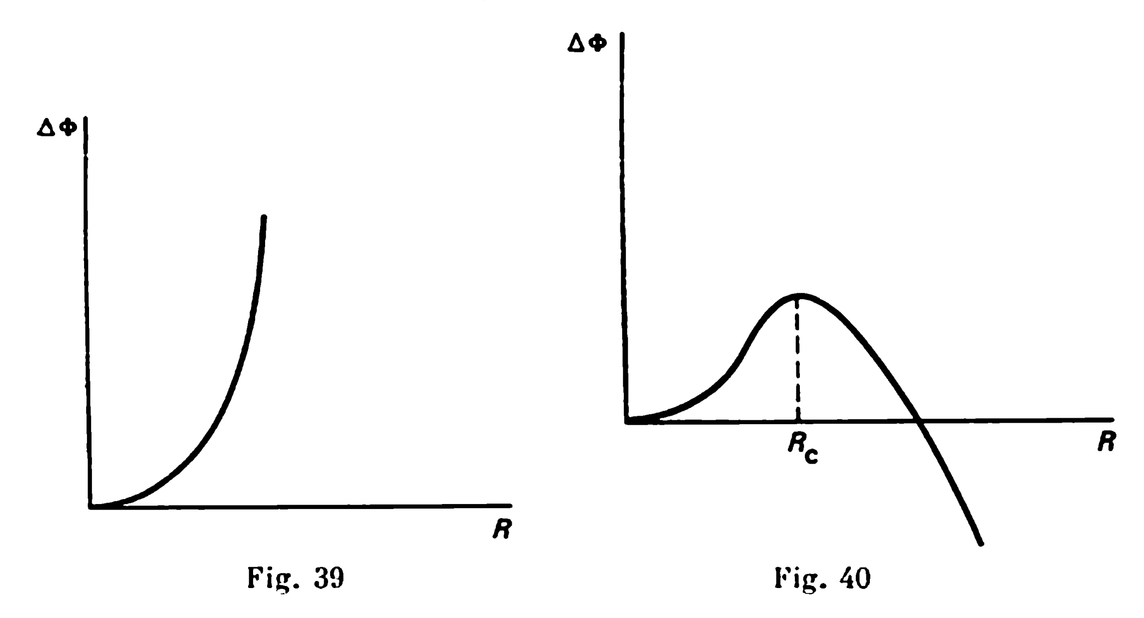


Fig. 39 Fig. 40

stable. L'apparition d'une goutte de liquide dans la vapeur (ou d'une bulle dans le liquide) conduit, quelle que soit sa dimension R, à l'augmentation de $\Delta\Phi$ (fig. 39), ce qui explique pourquoi la formation d'une nouvelle phase est toujours thermodynamiquement

désavantageuse. Si, dans une telle vapeur, les fluctuations font quand même apparaître une goutte, elle finira obligatoirement par disparaître quelles que soient ses dimensions. Dans le second cas, lorsque la dimension de la fluctuation apparue de la deuxième phase augmente, $\Delta\Phi$ commence par croître (tant que $R < R_c$), de sorte que de petites fluctuations de la nouvelle phase sont instables (fig. 40). Comme nous l'avons déjà dit, cette instabilité provient du fait que pour de petits R l'augmentation du second terme de l'expression donnant $\Delta\Phi$ est plus grande, lorsque R augmente, que la diminution du premier terme. Mais dans le cas de gros germes de la nouvelle phase, lorsque $R > R_c$, la nouvelle phase devient plus stable que la phase initiale.

La dimension du germe peut être déterminée à partir de la condition de maximum de variation de l'énergie de Gibbs $\Delta\Phi$ (qui exprime la condition d'équilibre instable):

$$\left.\frac{\partial(\Delta\Phi)}{\partial R}\right|_{R=R_c}=0 \quad \text{ou} \quad 4\pi R_c^2\frac{\mu_2-\mu_1}{v_2}+8\pi\sigma R_c=0,$$

d'où

$$R_c=2\sigma v_2/(\mu_1-\mu_2). \tag{11.15}$$

On voit que le rayon critique du germe est proportionnel au coefficient de tension superficielle. La différence $\mu_1-\mu_2$ au dénominateur montre que plus la vapeur est sursaturée (plus cette différence est grande), plus le rayon critique est petit et plus tôt commence la condensation.

On observe une situation analogue aussi dans le cas des autres transitions de phase du premier ordre; lors de l'ébullition du liquide ces germes sont constitués par des bulles de vapeur, lors de la solidification, par de petits cristaux. Mais dans ces cas le rôle des germes peut être joué non seulement par des bulles ou par des cristaux de la substance considérée, mais également par des particules d'une substance étrangère (impuretés).

Le rayon critique du germe (des bulles de vapeur dans un liquide surchauffé ou d'une goutte dans une vapeur sursaturée) peut être déterminé aussi directement à partir de la condition d'équilibre mécanique (instable) du germe, c'est-à-dire de l'égalité de la pression p_2, à l'intérieur du germe, à la somme de la pression p_1 dans la phase de départ et de la pression $2\sigma/R_c$ due à la tension superficielle: $p_2=p_1+2\sigma/R_c$, d'où on tire

$$R_c=\frac{2\sigma}{p_2-p_1}, \tag{11.16}$$

ce qui est équivalent à la formule (11.15). En effet, d'après la condition d'équilibre, par suite de l'échange de particules entre la goutte et sa vapeur on a

$$\mu_2(T,p_2)=\mu_1(T,p_1). \tag{11.17}$$

En tenant compte de la faible compressibilité du liquide, c'est-à-dire de la faible variation du potentiel chimique, on obtient

$$\mu_2(T, p_2) = \mu_2(T, p_1) + \frac{\partial \mu_2}{\partial p_1}(p_2 - p_1).$$

On peut donc tirer de la relation (11.17)

$$p_2 - p_1 = [\mu_1(T, p_1) - \mu_2(T, p_1)]/v_2$$

et donc la formule (11.15).

On dit qu'un liquide est *surchauffé* lorsqu'il est porté à une température supérieure à sa température d'ébullition (la température à laquelle la tension des vapeurs du liquide soumis à une pression extérieure p devient égale à cette pression), mais ne bout pas, c'est-à-dire ne forme pas de bouillons de vapeur au-dessous de sa surface et ne s'évapore que par sa surface. La pression des vapeurs saturées au-dessus de la surface plane d'un tel liquide $p_\infty > p$. Si dans ces conditions une bulle se forme dans le liquide, son rayon critique peut être déterminé facilement en posant dans la formule (11.16) $p_2 = p_\infty$ et $p_1 = p$, ce qui donne $R_c = 2\sigma/(p_\infty - p)$.

PROBLÈMES

11.1. Connaissant la variation de la tension superficielle avec la température, déterminer la variation de la température lors d'une détente adiabatique de la pellicule et la quantité de chaleur qu'elle absorbe dans une détente isotherme.

11.2. Déterminer la variation de la pression de la vapeur saturée au-dessus de la goutte en fonction du rayon de la goutte.

11.3. Montrer qu'une très petite goutte électriquement chargée croîtra non seulement dans une vapeur sursaturée, mais également dans une vapeur qui n'a pas atteint son état de saturation.

11.4. La tension superficielle peut-elle avoir une valeur négative?

CHAPITRE 12

CHANGEMENTS DE PHASE ET PHÉNOMÈNES CRITIQUES

Lorsqu'un système hétérogène à l'état d'équilibre est soumis à des actions extérieures, la substance peut passer d'une phase à une autre, par exemple de l'état liquide à l'état vapeur, d'une modification cristalline à une autre, d'un conducteur normal à un supraconducteur, d'un ferromagnétique à un paramagnétique, etc. De tels passages de la substance d'une phase à une autre sous l'influence d'une variation des conditions extérieures sont appelés changements de phase (on leur donne également le nom de changement d'état, de transition de phase ou de transformation de phase).

Ce sont les changements de phase subis par des systèmes hétérogènes à un seul composant qui présentent le plus grand intérêt tant pratique que théorique.

●

§ 58. Classification des changements de phase. Changements de phase du premier ordre. Equation de Clausius-Clapeyron

A l'équilibre, et donc dans les transitions de phase, les potentiels chimiques de la substance dans les phases, ainsi que la pression (dans le cas d'une surface plane) et la température des phases, sont toujours les mêmes. Quant aux autres grandeurs thermiques et calorifiques (ou les dérivées de divers ordres de l'énergie de Gibbs qui leur correspondent), elles cessent d'être continues dans les transformations de phase. Les transformations de phase s'accompagnant d'un changement brusque de volume spécifique v et d'une absorption (ou d'un dégagement) de chaleur $\lambda = T\,(S'' - S')$ sont appelées *changements* (ou *transitions*) *de phase du premier ordre* *). Le volume V et l'entropie S s'expriment par les dérivées premières de l'énergie de Gibbs:

$$V = (\partial\Phi/\partial p)_T, \quad S = -(\partial\Phi/\partial T)_p.$$

En partant de ce fait, Ehrenfest a proposé une classification des changements de phase dans laquelle l'ordre de la transition de phase se détermine par l'ordre des dérivées du potentiel thermodynami-

*) Dans un cas particulier, la variation de chaleur dans une transition de phase du premier ordre peut être nulle, mais $\Delta V = V'' - V' \neq 0$.

que, qui varient lors du changement de phase en forme de saut: dans les changements de phase du premier ordre ce sont les dérivées premières (toutes ou seulement certaines) de l'énergie de Gibbs qui subissent des variations en forme de saut; dans les changements de phase du deuxième ordre les dérivées premières de l'énergie de Gibbs sont continues (c'est-à-dire que $\Delta V = 0$, $\lambda = T\Delta S = 0$), alors que ses dérivées secondes: la capacité calorifique $C_p = -T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T^2}\right)_p$, la compressibilité $\beta = -\frac{1}{V} \times \times \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial p^2}\right)_T$, le coefficient de dilatation thermique $\alpha = \frac{1}{V} \times \times \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial T\,\partial p}\right)$, etc., varient de manière discontinue.

Actuellement on connaît les changements de phase du premier ordre: la fusion, l'ébullition, le passage d'un conducteur à l'état supraconducteur dans un champ magnétique, les passages d'une modification cristalline à une autre, etc., et les changements de phase du deuxième ordre: le passage d'un conducteur de l'état normal à l'état supraconducteur en l'absence de champ magnétique; ainsi qu'un grand nombre de transitions de phase dans lesquelles les dérivées secondes du potentiel thermodynamique deviennent égales à l'infini (transitions critiques): la transition critique liquide-gaz, la transformation d'un ferromagnétique en paramagnétique, la transition ferro-électrique et autres. Les transitions critiques ne trouvent pas de place dans la classification d'Ehrenfest des changements de phase, ce qui témoigne de son caractère borné.

L'équation de base qui caractérise les changements de phase du premier ordre est l'équation différentielle de Clausius-Clapeyron. Cette équation s'obtient de la condition de l'égalité des potentiels chimiques de deux phases lorsqu'elles sont en équilibre l'une avec l'autre

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T) \tag{12.1}$$

et lie entre eux la chaleur de changement de phase, le saut de volume spécifique et la pente de la courbe d'équilibre au point de transition.

De la formule (12.1) découle l'équation de la courbe d'équilibre

$$p = p(T). \tag{12.2}$$

La forme concrète de la fonction $\mu(p, T)$ étant dans la plupart des cas inconnue, l'équation de la courbe d'équilibre (12.2) ne peut pas s'écrire sous une forme explicite. Il se trouve pourtant que l'équation différentielle de la courbe d'équilibre revêt une forme beaucoup plus simple et lie entre elles les grandeurs indiquées plus haut qui sont faciles à mesurer. En différenciant (12.1), on obtient

$$d\mu'(p, T) = d\mu''(p, T)$$

ou

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial\mu'}{\partial p}\right)_T dp=\left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial\mu''}{\partial p}\right)_T dp,$$

d'où

$$\frac{dp}{dT}=\frac{(\partial\mu''/\partial T)_p-(\partial\mu'/\partial T)_p}{(\partial\mu'/\partial p)_T-(\partial\mu''/\partial p)_T}$$

et

$$\frac{dp}{dT}=\frac{s''-s'}{v''-v'}\,, \tag{12.3}$$

puisque $d\mu=-s dT+v dp$ (où s et v sont respectivement l'entropie et le volume par particule). L'équation (12.3) est une équation différentielle de la courbe d'équilibre connue sous le nom d'*équation de Clausius-Clapeyron*. Le plus souvent on l'écrit sous la forme

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(v''-v')}\,, \tag{12.4}$$

où $\lambda=T(s''-s')$ est la chaleur de changement de phase par mole ou par gramme de substance; $v''-v'$, la variation de volume de la masse correspondante de substance. L'application principale de l'équation (12.4) est le calcul des chaleurs spécifiques de vaporisation, de sublimation, de fusion et de changement de variété.

Si au lieu de la pression p, le système est soumis à l'action d'une autre force généralisée quelconque A, on obtient une équation différentielle générale de la courbe d'équilibre entre deux phases d'un système à un seul composant:

$$\frac{dA}{dT}=\frac{\Delta S}{\Delta a}\,, \tag{12.5}$$

où $\Delta S=s''-s'$ est la variation (saut) de l'entropie lorsque la substance passe d'une phase à l'autre; $\Delta a=a''-a'$, le saut du paramètre externe conjugué de la force généralisée A.

L'équation de *Clausius-Clapeyron*

$$\frac{dT}{dp}=\frac{T(v''-v')}{\lambda}$$

détermine la variation de la température de changement de phase (le point de congélation ou d'ébullition, par exemple) en fonction de la pression.

Puisqu'au passage de la phase liquide à la phase vapeur la chaleur est absorbée ($\lambda>0$) et le volume augmente toujours ($v''>v'$), on a $dT/dp>0$, c'est-à-dire que la température d'ébullition s'élève toujours lorsque la pression augmente. Quant à la température de fusion, elle peut augmenter ou diminuer avec la croissance de la pression, suivant que le volume augmente ou diminue lors de la fusion. Pour la plupart des corps $v''>v'$ à la fusion, si bien que pour

de tels corps $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p > 0$, de même que dans le cas de l'ébullition. Mais pour l'eau, la fonte, le bismuth, le germanium et le thallium, le volume diminue lors de la fusion de la phase solide (dans ces cas la phase liquide est plus lourde que la phase solide), de sorte que pour ces corps $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p < 0$, c'est-à-dire que la température de fusion diminue lorsque la pression augmente.

La température de fusion diminue aussi à $T < 0{,}3$ K lorsque la pression augmente pour l'isotope d'hélium de masse atomique 3 (^{3}He) bien que pour lui $v'' > v'$. La cause en est qu'à $T < 0{,}3$ K la chaleur spécifique de fusion $\lambda = T\,(s'' - s')$ de ^{3}He solide est négative (*effet Pomeranchuk*), c'est-à-dire que l'entropie s'' de ^{3}He liquide est inférieure à l'entropie s' de sa phase solide. Un tel comportement de l'entropie des phases différentes de ^{3}He s'explique par le fait que dans le liquide les forces d'interaction d'échange entre les atomes assurent un état ordonné de leurs spins déjà à $T < 1$ K, alors que dans la phase solide où les amplitudes des oscillations à $T = 0$ K sont petites devant la distance interatomique un tel état ordonné ne s'établit qu'à $T \sim 10^{-6}$ à 10^{-7} K, lorsque kT prend une valeur de l'ordre de l'énergie magnétique d'interaction entre deux atomes voisins. A $T = 0{,}3$ K la chaleur spécifique de fusion change de signe et donc à cette température la courbe de fusion passe par un minimum (fig. 41). Pour faire fondre ^{3}He à $T < 0{,}3$ K, le soudoir doit être froid (à la température $T_1 < T$). Dans le cas de la solidification de ^{3}He liquide à $T < 0{,}3$ K, la chaleur est absorbée et donc sa compression adiabatique qui provoque la solidification doit conduire à une baisse de la température.

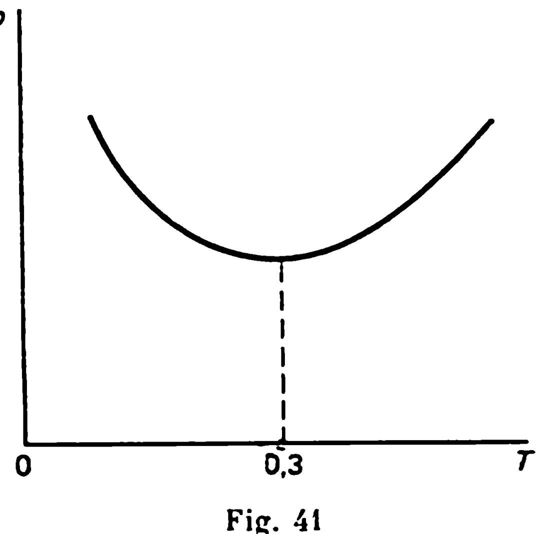


Fig. 41

Appliquons à la transition de phase du premier ordre le troisième principe de la thermodynamique. Suivant ce principe

$$\lim_{T \to 0\,\mathrm{K}} (S'' - S') = 0$$

si bien que l'équation fondamentale de la thermodynamique pour la transition de phase

$$T\Delta S = \Delta U + p\Delta V$$

permet de conclure que lorsque $T \to 0$ K, deux cas peuvent se présenter : soit une disparition simultanée, lors de la transition, de la différence d'énergie ΔU et de la différence de volume ΔV des phases (ce qui signifierait l'indiscernabilité des phases liquide et solide),

soit la différence d'énergie devient égale à $\Delta U = -p\Delta V$. Les expériences portant sur l'hélium ont montré que pour $T \to 0$ K c'est la deuxième possibilité qui est effectivement réalisée: $\Delta U = -p\Delta V \neq 0$. Cela signifie [v. (12.3)] que

$$\lim_{T \to 0K} \frac{\partial p}{\partial T} = 0, \qquad (12.6)$$

c'est-à-dire que lorsque $T \to 0$ K, toutes les courbes représentatives des phases en coordonnées T et p doivent être horizontales (v. courbe de fusion de l'hélium sur la figure 42).

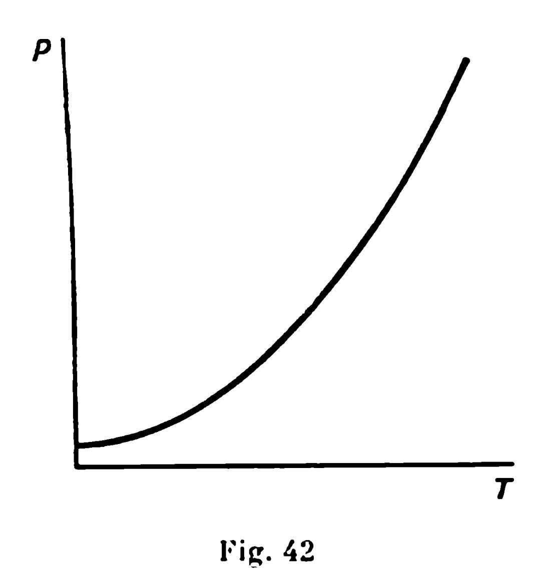


Fig. 42

Ainsi, l'indépendance, à basse température, de la pression d'équilibre d'un système liquide-corps solide à l'égard de la température est une conséquence du troisième principe de la thermodynamique. Elle est utilisée pour le calcul de la courbe d'équilibre graphite-diamant dont la connaissance est nécessaire pour la fabrication des diamants artificiels à partir du graphite à une température de plusieurs milliers de kelvins. Cet exemple montre que le troisième principe de la thermodynamique joue un grand rôle également aux températures suffisamment élevées.

§ 59. Changements de phase du deuxième ordre. Equation d'Ehrenfest

A la différence des transitions de phase du premier ordre, dans les transitions de phase du deuxième ordre l'effet thermique correspondant au changement de phase est nul et le volume reste inchangé ($s'' = s'$, $v'' = v'$), mais la capacité calorifique C_p, le coefficient de dilatation thermique α et la compressibilité β varient d'une manière discontinue. La relation entre ces variations en forme de saut et la pente de la courbe de transition au point correspondant est exprimée par les équations d'Ehrenfest qui a introduit pour la première fois (en 1933) le concept de transitions de phase du deuxième ordre en considérant le passage de HeI en HeII.

Il n'y a pas si longtemps, en plus de la transition de l'état normal à l'état supraconducteur, en l'absence de champ magnétique, on rangeait encore dans la catégorie de transitions de phase du deuxième ordre le passage du fer à l'état paramagnétique au point de Curie, la transformation de HeI en HeII et de nombreuses transformations subies par les cristaux. Suivant les idées actuelles, seule la

transition à l'état supraconducteur à $H = 0$ est une transition du deuxième ordre d'après Ehrenfest, tandis que les autres changements de phase susmentionnés sont d'une autre nature (v. §§ 61, 62).

Cherchons les équations d'Ehrenfest. Le second membre de l'équation de Clausius-Clapeyron (12.3) se transforme, au point de transition du deuxième ordre, en une indétermination de la forme 0/0. Pour lever cette indétermination, appliquons la règle de L'Hospital. En dérivant le numérateur et le dénominateur du second membre de (12.3) soit par rapport à T, soit par rapport à p, on obtient *):

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\partial s''/\partial T - \partial s'/\partial T}{\partial v''/\partial T - \partial v'/\partial T} = \frac{\Delta C_p}{T\Delta\,(\partial_p v/\partial T)_p} \tag{12.7}$$

et

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\partial s''/\partial p - \partial s'/\partial p}{\partial v''/\partial p - \partial v'/\partial p}$$

ou

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta\,(\partial v/\partial T)_p}{\Delta\,(\partial v/\partial p)_T}\,, \tag{12.8}$$

car de $\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}p$ il découle $-(\partial s/\partial p)_T = (\partial v/\partial T)_p$. A partir des formules (12.7) et (12.8) on tire les équations d'Ehrenfest pour les transitions de phase du deuxième ordre:

$$\Delta C_p = -T\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)^2 \cdot \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T, \tag{12.9}$$

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\cdot\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T. \tag{12.10}$$

Dans le cas général où le système est soumis à l'action d'une force généralisée A à laquelle correspond un paramètre externe a, les équations d'Ehrenfest prendront la forme suivante:

$$\begin{aligned} \Delta C_A &= -T\left(\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\right)^2 \cdot \Delta\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T, \\ \Delta\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A &= -\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\cdot\Delta\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T. \end{aligned} \tag{12.11}$$

Les équations d'Ehrenfest lient les sauts de dérivées secondes du potentiel thermodynamique non seulement dans les transitions de phase du deuxième ordre mais également dans toute une série de

*) Une telle dérivation séparée est possible parce que l'équation (12.3) peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta s + \lambda \mathrm{d}p}{\Delta v + \lambda \mathrm{d}T}\,,$$

où λ est un facteur arbitraire.

transitions de phase du premier ordre. Un exemple de telle transition de phase du premier ordre est fourni par le passage de l'état ordonné à l'état désordonné dans les alliages $AuCu_3$, AuCu et autres. Une particularité caractéristique de ces transitions est la constance des sauts de volume et d'entropie le long de toute la ligne de transformation :

$$\Delta V = C_1, \ \Delta S = C_2, \tag{12.12}$$

si bien que la pente de la ligne d'équilibre de phase $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T = \Delta S/\Delta V$ en coordonnées T et p se trouve constante et donc cette ligne est elle-même une droite (transitions de phase linéaires du premier ordre).

En dérivant l'équation (12.12) par rapport à la température le long de la ligne d'équilibre, on obtient

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = 0, \quad \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = 0,$$

d'où découlent directement les équations d'Ehrenfest (12.9) et (12.10).

Ainsi, les équations d'Ehrenfest déterminent une large classe de transformations de phase ; les transitions de phase linéaires du premier ordre et les transitions de phase du deuxième ordre.

§ 60. Thermodynamique de la transition supraconductrice

Appliquons les équations d'Ehrenfest (12.11) à la transition d'un conducteur électrique de l'état normal n à l'état de supraconductivité s en l'absence de champ magnétique. On sait que de telles transformations se produisent dans certains conducteurs à une température déterminée T_c. La supraconductivité peut être détruite si l'on soumet le conducteur à un champ magnétique suffisamment intense H_c.

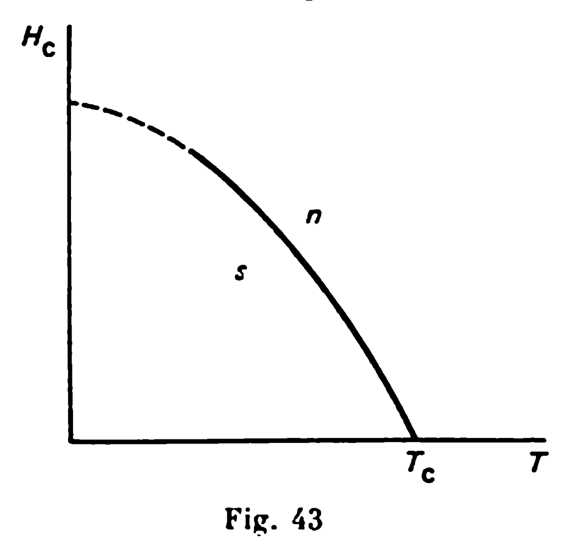


Fig. 43

La variation de l'intensité H_c du champ critique en fonction de la température est analogue à la dépendance $p = p(T)$ à l'équilibre liquide-vapeur et est représentée en coordonnées T et H_c par la courbe de la figure 43. Analytiquement, cette courbe peut être représentée avec une précision suffisante par une parabole

$$H_c(T) = H_0[1 - (T/T_c)^2].$$

Si le conducteur est placé dans un champ magnétique, son passage à l'état supraconducteur s'accompagne d'un effet thermique et constitue donc une transition de phase du premier ordre. V. Keyes a montré que dans ce cas la transition est régie par l'équation de Clausius-Clapeyron. En l'absence de champ magnétique la chaleur de transformation de phase est nulle de sorte que la transformation de n en s est une *transition de phase du deuxième ordre.*

Un supraconducteur placé dans un champ magnétique extérieur se comporte comme un diamagnétique, c'est-à-dire qu'il s'aimante en sens inverse du vecteur intensité du champ magnétique et de telle sorte que l'induction magnétique à l'intérieur du supraconducteur soit nulle (*effet Meissner*):

$$B_s = H + 4\pi J_s = 0$$

et

$$J_s = -\frac{1}{4\pi} H. \tag{12.13}$$

De ce fait, le travail d'aimantation élémentaire par unité de volume du supraconducteur a pour valeur

$$\delta W = H \mathrm{d} J_s. \tag{12.14}$$

En posant $A = H$ et $a = J$ dans l'équation d'Ehrenfest (12.11), on obtient pour le saut (discontinuité) de la capacité calorifique

$$\Delta C = C_s - C_n = -T_c \left(\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\right)^2_{H_c=0} \cdot \Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T, \tag{12.15}$$

où $H_c\ (T)$ est l'intensité du champ critique dépendant de la température, pour laquelle coexistent les deux phases: le conducteur normal et le supraconducteur [($H_c\ (T)$ se détermine par la condition d'égalité des potentiels chimiques de ces phases]; la dérivée $\mathrm{d}H_c/\mathrm{d}T$ est prise pour $H_c = 0$ et $T = T_c$. On a pour un supraconducteur (v. (12.13)]

$$J_s = -\frac{1}{4\pi} H \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial J_s}{\partial H}\right)_T = -\frac{1}{4\pi}.$$

et pour un conducteur normal

$$J_n = \frac{\mu - 1}{4\pi} H \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial J_n}{\partial H}\right)_T = \frac{\mu - 1}{4\pi}.$$

Ainsi,

$$\Delta \left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial J_s}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial J_n}{\partial H}\right)_T = -\frac{\mu}{4\pi}.$$

Mais comme $\mu = 1 + 4\pi\varkappa$ et la valeur de $\varkappa$ pour les corps paramagnétiques et diamagnétiques est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6}, on

obtient

$$\Delta\left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T = -\frac{1}{4\pi}$$

et

$$C_s - C_n = \frac{T_c}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2_{H_c=0}. \qquad (12.16)$$

Cette expression donnant le saut de la capacité calorifique lors de la transition supraconductrice en l'absence de champ magnétique porte le nom de *formule de Ruthgers*. Il en résulte que $C_s > C_n$. La formule de Ruthgers est en parfait accord avec l'expérience, ce qui est confirmé par le tableau ci-dessous:

Métal	T, K	ΔC_{exp}, J/(K·mole)	ΔC_{calc}, J/(K·mole)
Plomb	7,22	52,79	41,9
Etain	3,73	12,15	10,94
Indium	3,37	8,46	8,42
Thallium	2,38	6,20	6,12
Aluminium	1,20	1,93	2,97

La variation de la capacité calorifique avec la température dans la transition supraconductrice (en l'absence de champ magnétique) est représentée par la courbe de la figure 44.

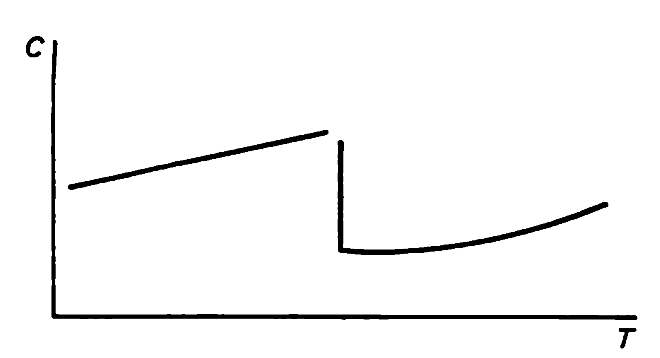


Fig. 44

Considérons maintenant un supraconducteur placé dans un champ magnétique ($H \neq 0$). La différentielle du potentiel thermodynamique spécifique d'un corps magnétique soumis à un champ magnétique extérieur H a pour expression

$$d\Phi = -S\,dT - J\,dH.$$

En y portant pour le supraconducteur $J_s = -H/(4\pi)$ et en intégrant ensuite l'expression obtenue sur H à une certaine température T, on obtient

$$\Phi_s(H, T) - \Phi_s(0, T) = H^2/(8\pi). \qquad (12.17)$$

Vu qu'à l'état normal la susceptibilité magnétique d'un conducteur est une quantité infinitésimale tendant vers zéro, on a $\Phi_n(H, T) = \Phi_n(0, T)$. Le long de la courbe du champ critique, où n et s sont en équilibre, les potentiels thermodynamiques spécifiques

des deux phases sont égaux, ce qui permet de tirer de la condition $\Phi_n (H_c, T) = \Phi_s (H_c, T)$ déterminant $H_c (T)$, l'équation fondamantale de la thermodynamique des supraconducteurs

$$\Phi_n (H_c, T) - \Phi_s (0, T) = H_c^2/(8\pi). \qquad (12.18)$$

Etant donné que $S = -(\partial\Phi/\partial T)_H$ et $C_H = T (\partial S/\partial T)_H$, la formule (12.18) donne

$$S_s(0, T) - S_n(0, T) = \frac{H_c}{4\pi}\frac{dH_c}{dT}, \qquad (12.19)$$

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi}\left[H_c \frac{d^2H_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2\right]. \qquad (12.20)$$

A $T = T_c$, l'intensité du champ critique $H_c = 0$; dans ce cas on tire de la formule (12.19) $S_s - S_n = 0$, ce qui correspond à une transition de phase du deuxième ordre pour laquelle [v. (12.20)] on obtient la formule de Ruthgers (12.16).

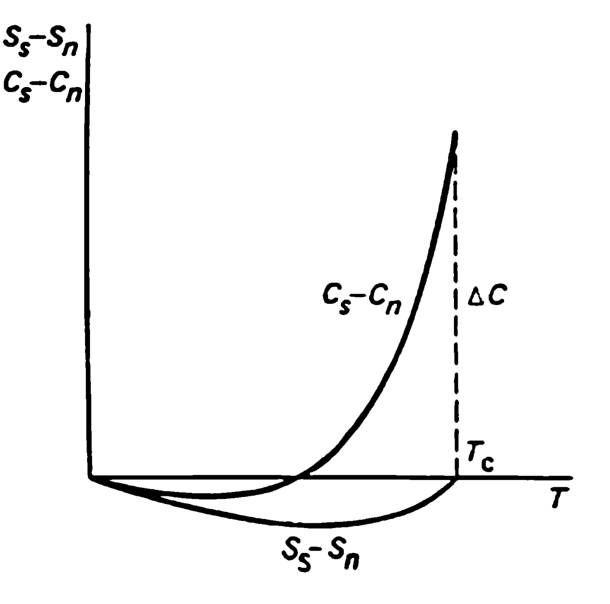


Fig. 45

A toute température plus basse ($0 < T < T_c$), l'expression (12.19) donne $S_s - S_n < 0$ et donc $S_s < S_n$ puisque comme le montre la figure 43, $\frac{dH_c}{dT} < 0$. Ceci signifie que la phase supraconductrice est plus ordonnée.

Suivant le troisième principe de la thermodynamique, à $T = 0$ K les entropies des phases sont nulles et, par conséquent, $S_s - S_n = 0$. A cette limite, la dérivée de l'intensité du champ critique par rapport à la température doit s'annuler.

Ainsi, les entropies des deux phases sont égales ($S_s - S_n = 0$) à $T = T_c$ et à $T = 0$ K, alors que pour $0 < T < T_c$ on a $S_s - S_n < 0$, si bien que la différence entre les entropies doit présenter un minimum à une certaine température (fig. 45). A $T = T_c$, le saut de capacité calorifique a sa valeur maximale déterminée par la formule (12.16). Lorsque la différence entre les entropies des deux phases passe par un minimum à une température inférieure à T_c, les capacités calorifiques des deux phases (considérées comme des dérivées de S par rapport à T, multipliées par T) doivent devenir égales (fig. 45), à une température plus basse, vu que $\frac{d}{dT}(S_s - S_n) < 0$, la différence $C_s - C_n < 0$, c'est-à-dire que C_s sera inférieure à C_n, et quand $T \to 0$ K, les deux grandeurs tendent vers zéro.

La chaleur spécifique de passage du conducteur de l'état supraconducteur à l'état normal $\lambda = T(S_n - S_s)$ est nulle en l'absence de champ et est positive lorsque $H_c > 0$. Ainsi, la transformation isotherme d'un supraconducteur en conducteur normal s'accompagne d'une absorption de chaleur, alors que dans une transformation adiabatique correspondante l'échantillon se refroidit. C'est sur cette base qu'on a élaboré une méthode d'obtention de basses températures par aimantation adiabatique d'un supraconducteur.

§ 61. Phénomènes critiques et hypercritiques. Théorie de Sémentchenko

En étudiant la variation de la tension superficielle des liquides, Mendéléev a constaté en 1860 qu'à une certaine température, qu'il a dénommée *température d'ébullition absolue*, la tension superficielle disparaît. Dans ce cas, les deux phases coexistantes (liquide et vapeur) deviennent identiques. Un tel état, caractérisé par des valeurs déterminées de la température T_c, de la pression p_c et du volume V_c, est dit *critique*. La courbe d'équilibre entre le liquide et la vapeur en coordonnées T et p se termine au point critique.

En 1869, le phénomène critique a été étudié par T. Andrews et à partir de 1873, par un groupe de physiciens de Kiev dirigé par M.P. Avenarius.

En partant de ces recherches expérimentales, W. Gibbs (1876), et, indépendamment de lui, A.G. Stoletov (1879) ont énoncé les principales propositions de la théorie thermodynamique classique des phénomènes critiques. D'après Gibbs-Stoletov, la phase critique représente le cas limite de l'équilibre entre deux phases, lorsque les deux phases, coexistant en équilibre l'une avec l'autre, deviennent identiques. En d'autres termes, c'est l'état stable d'un système homogène à la limite de stabilité par rapport aux variations virtuelles de chacune de ses coordonnées, lorsque les autres forces thermodynamiques sont constantes.

Mathématiquement, la limite de stabilité d'un système homogène par rapport à de telles variations virtuelles de ses coordonnées se détermine par le changement des inégalités thermodynamiques (6.16) et (6.20) en égalités qui caractérisent cette stabilité du système homogène :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = 0,$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = 0. \tag{12.21}$$

Déduisons les conditions de stabilité de l'état critique à partir de l'inégalité pour le déterminant de la matrice de stabilité (6.15)

qui exprime une condition nécessaire et suffisante pour qu'un système homogène soit stable:

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0.$$

Prenons les paramètres V et T comme variables indépendantes du système homogène. Dans ces conditions, $p = p\,(V, T)$, $S = S(V, T)$ et à $T = C^{te}$ on tire de (6.15)

$$\Delta p\, \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)(\Delta V)^3 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)(\Delta V)^4 + \ldots < 0$$

Suivant les formules (12.21), à l'état critique $(\partial p/\partial V)_T = 0$, si bien que

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T (\Delta V)^4 + \ldots < 0.$$

Cette inégalité est vérifiée pour tout ΔV (positif ou négatif) si le coefficient devant $(\Delta V)^3$ s'annule, et le coefficient devant $(\Delta V)^4$ est négatif *):

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0. \tag{12.22}$$

D'une manière analogue, en partant de l'inégalité (6.15), on trouve pour l'état critique:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T \gtrless 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0,$$
$$\left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p \gtrless 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0.$$

Ainsi, à l'état critique

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = 0, \tag{12.23}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \tag{12.24}$$

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0, \left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T \gtrless 0, \left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p \gtrless 0, \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0, \tag{12.25}$$

c'-est-à-dire que thermiquement l'état critique se caractérise par les relations suivantes:

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0,\\ &\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p \gtrless 0.\end{aligned} \tag{12.26}$$

*) Une annulation identique de la dérivée d'ordre 3 $(\partial^3 p/\partial V^3)_T$ au point critique avec annulation simultanée de $(\partial^4 p/\partial V^4)_T$ et la valeur négative de la dérivée d'ordre 5, etc., ne serait pas elle non plus en contradiction avec la théorie classique des phénomènes critiques.

Le fait que l'état critique se détermine par quatre équations (12.26) pour une fonction de deux variables ne peut pas conduire dans ce cas à une contradiction, parce qu'en vertu de l'identité thermodynamique,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1,$$

seulement deux des quatre équations indiquées sont indépendantes: soit les équations

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad (12.27)$$

et les équations $(\partial T/\partial V)_p = 0$ et $(\partial^2 T/\partial V^2)_p = 0$ sont leurs conséquences, ou *vice versa.*

Le système liquide-vapeur à l'état critique est un système à un seul composant ($k = 1$) monophasique ($n = 1$) qui satisfait à deux conditions de stabilité (12.27), si bien que d'après la règle des phases (10.51) $n \leqslant k$ et le nombre de degrés de liberté de l'état critique est égal à

$$f_c = k - n = 0. \qquad (12.28)$$

Cela signifie que l'état critique d'un système simple à un seul composant n'est possible que pour des valeurs bien déterminées de la température, de la pression et du volume, c'est-à-dire en un seul point critique défini par T_c, p_c et V_c. Les paramètres du point critique dépendent uniquement des propriétés de la substance donnée.

Si, en plus de la pression, le système est soumis encore à une force quelconque (force de champ électrique par exemple), $f_c = 1$ et au lieu d'un point critique on a une ligne critique *).

Puisque d'un côté l'état critique représente l'équilibre limite d'un système à deux phases et d'un autre côté, l'état stable limite d'un système homogène, il s'ensuit des relations (12.23) à (12.25), définissant l'état critique, que le système à l'état critique présente tant les propriétés d'un système diphasique:

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} = 0, \\ &\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \end{aligned} \qquad (12.29)$$

*) Comme le montre l'expérience, cette ligne n'est pas une droite. On peut donc conclure que si les transitions de phase du deuxième ordre constituent un cas limite des transitions de phase du premier ordre pour lesquelles $\Delta S = c_1$, $\Delta V = c_2$, le point critique est un cas limite d'une transition de phase ordinaire du premier ordre pour laquelle $\Delta S = f_1(T, p)$, $\Delta V = f_2(T, p)$.

que celles d'un système monophasique:

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0. \tag{12.30}$$

Ainsi, lorsque le système homogène passe par l'état critique de l'état homogène à l'état à deux phases, il acquiert d'abord (à l'état critique) les propriétés du système diphasique, et ensuite (à l'état disphasique) il perd les propriétés du système homogène [v. (12.30)], si bien que l'état du système se définit en plus de (12.29) par les égalités

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T = \left(\frac{\partial^4 p}{\partial V^4}\right)_T = \ldots = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p = \left(\frac{\partial^4 T}{\partial S^4}\right)_p = \ldots = 0.$$

Au contraire, lorsque le système diphasique passe par l'état critique et prend l'état monophasique il acquiert d'abord (à l'état critique) les propriétés du système homogène (12.30) et ensuite (à l'état monophasique) il perd les propriétés du système à deux phases et ne présente que les propriétés du système homogène:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0.$$

Cela signifie qu'à l'état critique les inégalités (6.17)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0,$$

qui déterminent la stabilité d'un système homogène, ne peuvent être violées parce qu'elles ne sont pas violées dans un système à deux phases. Autrement dit, au point critique la capacité calorifique C_V ne peut pas devenir infiniment grande, parce qu'elle conserve sa valeur finie aussi pour le système à deux phases en lequel se transforme, en passant par l'état critique, le système homogène. Cette conclusion de la thermodynamique n'est pourtant que suffisante mais non nécessaire, parce que la thermodynamique n'exclut pas l'apparition à l'état critique de propriétés que ne présente ni le système à deux phases, ni le système à une seule phase [28]. Si l'état critique est un tel état particulier de la substance, la conclusion faite sur le comportement de la capacité calorifique C_V au point critique n'est pas valable pour cet état. Une réponse univoque à cette question ne peut être donnée que par l'expérience ou par la physique statistique*).

En 1947, V.K. Sémentchenko [29] a proposé une théorie des transitions de phase basée sur les concepts de stabilité thermodynamique.

De la condition générale d'équilibre et de stabilité pour un système placé dans une enceinte thermostatée sous une pression constante

---

*) L'hypothèse de divergence logarithmique de la capacité calorifique C_V au point critique n'a pas été confirmée.

($\Delta\Phi > 0$) pour des variations virtuelles de S et V il résulte que

$$\Delta\Phi = \Delta U - T_0\delta S + p_0\delta V > 0, \qquad (12.31)$$

où U, S, V sont les paramètres du système ; T_0 et p_0, la température et la pression constantes à l'intérieur du thermostat. La variation ΔU due aux variations virtuelles de S et V est égale, à des termes du second ordre de petitesse par rapport aux variations δS et δV près, à

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V + \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\delta V^2\right) = T\,\delta S - p\,\delta V + \\ + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \delta S^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S\,\partial V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \delta V^2\right].$$

Ainsi, la condition d'équilibre et de stabilité (12.31) prend la forme

$$\Delta\Phi = (T - T_0)\,\delta S + (p_0 - p)\,\delta V + \\ + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \delta S^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S\,\delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \delta V^2\right] = \delta\Phi + \frac{1}{2}\,\delta^2\Phi > 0.$$

De la condition d'équilibre $\delta\Phi = 0$, on déduit que $T = T_0$ et $p = p_0$, c'est-à-dire qu'à l'état d'équilibre la température et la pression du système sont égales respectivement à la température et à la pression du thermostat.

De la condition de stabilité $\delta^2\Phi > 0$ on obtient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \delta S^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S\,\delta V - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \delta V^2 > 0. \qquad (12.32)$$

On sait que la forme quadratique est positive si le déterminant constitué par ses coefficients et ses mineurs principaux sont positifs, de sorte que les conditions de stabilité s'expriment par

$$D_S = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)} > 0. \\ \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0. \qquad (12.33)$$

Avec Sémentchenko, appelons D_s le déterminant de stabilité, $(\partial X_i/\partial x_i)_{x_j}$, les coefficients de stabilité adiabatiques, $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j}$, les coefficients de stabilité isodynamiques, où $X_i = T, -p, \ldots$, et $x_i = S, V, \ldots$.

Remarquons que d'après la définition de la grandeur positive $0 \leqslant D < \infty$.

En se servant des propriétés des jacobiens, il est facile de transformer les coefficients de stabilité adiabatiques en coefficients de stabilité isodynamiques et inversement:

$$D_s = \frac{\partial (T, -p)}{\partial (S, V)} = \frac{\partial (T, -p)}{\partial (S, -p)} \frac{\partial (S, -p)}{\partial (S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S,$$

$$D_s = \frac{\partial (T, -p)}{\partial (S, V)} = \frac{\partial (T, -p)}{\partial (T, V)} \frac{\partial (T, V)}{\partial (S, V)} = \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V$$

et

$$D_s = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(-\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Le déterminant D_s peut donc toujours se mettre sous une forme diagonale représentant le produit des coefficients de stabilité adiabatiques et isodynamiques.

En nous basant sur les conditions de stabilité obtenues, considérons les états et les changements de phase possibles du système thermodynamique sous l'influence des forces extérieures X_i.

Chaque phase distincte existe tant qu'elle satisfasse aux conditions de stabilité:

$$D_s > 0, \quad \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j} > 0.$$

Lorsque la stabilité diminue, le déterminant D_s et les coefficients de stabilité atteignent la limite de stabilité. La courbe définie par l'équation $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j} = 0$ est appelée *spinodale*; elle limite le domaine des états instables.

Nous allons examiner, pour préciser les idées, les diagrammes en coordonnées V et p. Dans un tel diagramme (fig. 46) la spinodale *1* [définie par l'équation $(\partial p/\partial V)_T = 0$] est le lieu géométrique des extrémums des isothermes *4*. L'existence de la spinodale a pour résultat que l'isobare peut couper l'isotherme en deux points correspondant aux valeurs différentes du volume. Cela répresente la possibilité de l'équilibre entre deux phases de volume différent, que l'on appelle équilibre de phase du premier ordre. Ces phases sont séparées par le domaine des états instables et, comme ce domaine est irréalisable, une transformation isobare continue d'une phase de volume V_1 en une autre phase de volume V_2 est impossible. La ligne d'équilibre de phase se détermine par l'égalité des potentiels chimiques de la substance dans les phases et s'appelle *binodale* (courbe *2*). Le long de la binodale, les coefficients de stabilité sont différents de zéro; entre la binodale et la spinodale il existe des domaines d'états métastables du système dans lesquels chacune des phases ne peut exister qu'en l'absence de l'autre.

Une variation des forces thermodynamiques s'exerçant sur le système produit une variation des différentes caractéristiques de la

transition de phase du premier ordre. Ainsi, lorsque la température et la pression augmentent, la chaleur spécifique de transformation et les domaines des états métastables et instables du système liquide-vapeur diminuent (v. fig. 46). Le cas limite de la transition de phase du premier ordre est la transition critique. A l'état critique, la spinodale et la binodale se réduisent à un point, les volumes spécifiques des phases deviennent égaux, et les phases sont identiques. L'état critique se définit par la nullité du déterminant de stabilité et des coefficients de stabilité isodynamiques : $D_s=0$, $(\partial p/\partial V)_T=0$, $(\partial T/\partial S)_p = 0$.

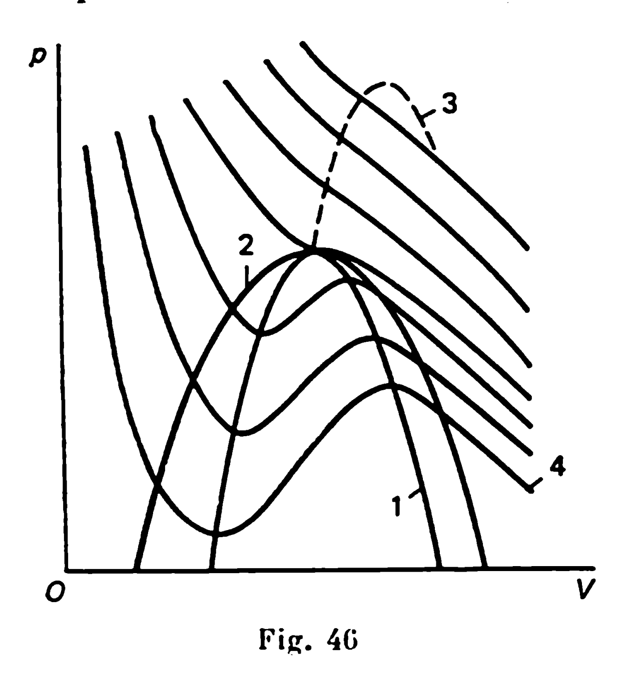


Fig. 46

Comme on le démontre en physique statistique, les coefficients de stabilité sont inversement proportionnels aux fluctuations des diverses grandeurs physiques. Au fur et à mesure que l'on s'approche du point critique, les fluctuations deviennent de plus en plus intenses. Au-delà du point critique, il n'existe que des états stables et les phases présentant une surface de séparation ne peuvent donc exister dans ce domaine. L'analyse de la stabilité thermodynamique de la phase hypercritique a conduit Sémentchenko à la construction de la thermodynamique des changements de phase continus.

Ainsi qu'on l'a déjà dit, l'examen des isothermes au voisinage du point critique montre que les points d'inflexion existent sur ces isothermes également dans le domaine hypercritique. Mais un point d'inflexion sur une courbe correspond à des extrémums sur les courbes de ses dérivées premières, c'est-à-dire qu'en ces points les coefficients de stabilité $\left\{\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]_T = 0\right\}$. En effet, en construisant d'après les données expérimentales, en coordonnées V et $-(\partial p/\partial V)_T$ les courbes de variation des coefficients de stabilité en fonction du volume pour différentes T, on voit (fig. 47) qu'aux minimums de coefficients de stabilité sur ces courbes correspondent des points d'inflexion sur les isothermes pour de petits V, et qu'aux maximums correspondent des points d'inflexion pour de grands V. La ligne de stabilité minimale (et son prolongement) a été appelée *quasi-spinodale* par Sémentchenko [courbe *1* de la figure 47 et courbe *3* de la figure 46; la courbe *2* de la figure 47 est une *quasi-binodale* et la courbe *3* une *isostabile* (courbe des états équistables)].

Aux points de la quasi-spinodale les fluctuations atteignent, dans des conditions données, leurs valeurs maximales et le système se transforme en un mélange de germes de fluctuations des deux phases limites (éloignées de cet état), c'est-à-dire en une quasi-phase ou en en état mésophasique *) sans perdre son homogénéité macroscopique. Puisque le minimum de stabilité est un point tournant quant au changement des propriétés des phases, il est analogue dans une certaine mesure au point de transition de phase du deuxième ordre et peut donc être considéré conventionnellement comme un point de transition hypercritique. Ce faisant, on ne devra certes pas oublier que la transition hypercritique se produit dans un intervalle fini de T, p et d'autres forces thermodynamiques. C'est pourquoi l'entropie, le volume et les autres x_i ne subissent au point conventionnel d'hypertransition qu'une variation continue rapide. Pour cette raison, la chaleur spécifique et le travail de la transition sont nuls. Les coefficients de stabilité eux-mêmes varient de manière continue et non par saut ; c'est là que réside, suivant Ehrenfest, la différence entre les transitions hypercritiques et les transitions de phase du deuxième ordre.

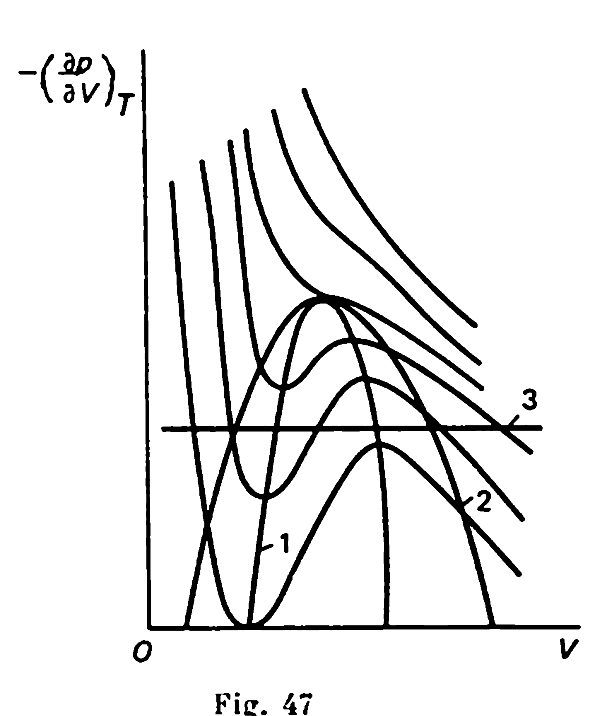


Fig. 47

Jusqu'ici nous avons utilisé, pour préciser les idées, les diagrammes se rapportant aux systèmes fluides, c'est-à-dire aux systèmes liquide-gaz. Cependant tout ce qui a été exposé s'applique également aux systèmes anisotropes ainsi qu'aux systèmes dont les phases diffèrent par leurs propriétés magnétiques ou électriques (ferromagnétiques et antiferromagnétiques, supraconducteurs et ferro-électriques de divers types).

Une analyse minutieuse des données expérimentales montre que les transitions hypercritiques sont très répandues, mais bien souvent elles sont rangées dans d'autres classes de transitions. Dans la plupart des cas, les discontinuités observées (sauts) résultent d'une extrapolation incorrecte des données expérimentales ou du passage au

*) Ce terme est emprunté à la théorie des cristaux liquides qui possèdent aussi bien les propriétés de la phase cristalline (anisotropie) que les propriétés de la phase liquide (fluidité).

domaine sous-critique. Ces transitions se rencontrent dans les trois états physiques de la matière: cristallin (par exemple, transition α-β dans le quartz, dans un mélange d'ortodeutérium et de paradeutérium, dans les ferromagnétiques et les ferro-électriques); liquide (dans les solutions et les cristaux liquides); les gaz (transition classique liquide-gaz). Un cas très intéressant de transition critique dans un milieu anisotrope est celui de la transition $\alpha=\beta$ dans le quartz. Cette transition s'accompagne d'une opalescence manifeste et d'extrémums de plusieurs coefficients de stabilité. Mais ce qui est le plus intéressant, c'est la possibilité d'observer directement l'état mélangé des deux phases limites grâce à la différence entre leurs structures cristallines: les quartz α et β ont des indices de réfraction différents, si bien qu'en éclairant le quartz à l'état mixte, on peut observer visuellement ou sur une photographie la microhétérogénéité du système, c'est-à-dire une coexistence simultanée des deux structures cristallines. Macroscopiquement, le quartz reste parfaitement homogène et cet état mélangé est mis en évidence d'autant mieux que la thermostatisation est plus précise.

L'existence de la quasi-spinodale permet de définir le point critique comme un point commun à la spinodale $(\partial p/\partial V)_T = 0$, à la quasi-spinodale $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ et à la binodale $\mu' = \mu''$. Les transitions hypercritiques, dans leur ensemble, peuvent être caractérisées par les relations suivantes:

$$X_i' = X_i'', \quad (\partial X_i/\partial x_i)_{x_j} > 0,$$
$$x_i' = x_i'' \quad (\partial^2 X_i/\partial x_i^2)_{x_j} = 0. \tag{12.34}$$

L'expérience et la plupart des équations d'état disponibles montrent qu'au sommet de la quasi-spinodale les maximums et les minimums de la courbe de stabilité se confondent, en formant sur la courbe hypercritique un point d'inflexion stable qui se définit par les équations

$$(\partial^2 X_i/\partial x_i^2)_{x_j} = 0, \quad (\partial^3 X_i/\partial x_i^3)_{x_j} = 0. \tag{12.35}$$

On peut l'appeler *point hypercritique* ou *point critique du deuxième ordre* *). Pour l'azote, les coordonnées de ce point sont voisines des coordonnées calculées à l'aide de l'équation de Van der Waals. Ainsi, le domaine des transitions de phase continues est limité d'en haut par le point hypercritique. Par son aspect extérieur le diagramme de la figure 47 est pareil à celui de la figure 46, et la courbe de points d'inflexion des isothermes (quasi-spinodale) est similaire à la spinodale. La limite inférieure de stabilité ($D_S = 0$, le coefficient de sta-

*) Notons que dans le domaine hypercritique les lignes de minimums de diverses grandeurs physiques (vitesse du son, déterminant de stabilité, capacité calorifique à pression constante) ne coïncident pas et donc le point hypercritique ne caractérise que la ligne d'extrémums de stabilité.

bilité isodynamique = 0) correspondant à l'état critique a été examinée déjà par Gibbs. Les conséquences qu'entraîne l'existence de la limite supérieure de stabilité ($D_s = \infty$) ont été étudiées par Sémentchenko. Ces conséquences fort intéressantes ont permis de mettre en évidence la nature physique des transitions de phase du deuxième ordre.

Envisageons, pour plus de clarté, un système simple de coordonnées x_i (par exemple, $x_1 = V$, $x_2 = S$) soumis à l'action des forces X_i conjuguées de ces coordonnées ($X_1 = p$, $X_2 = T$). A un certain état, le déterminant de stabilité D_s peut devenir infiniment grand si l'un au moins des coefficients de stabilité adiabatiques $(\partial X_k/\partial x_k)_{x_l}$ est infiniment grand (dans ce cas les paramètres X_k, x_k sont dits caractéristiques). Pour analyser ce cas il est commode de passer aux inverses des grandeurs D_s et des coefficients de stabilité. En tenant compte des propriétés des jacobiens on peut écrire

$$D_s = \frac{\partial (X_1, X_2)}{\partial (x_1, x_2)} = \frac{1}{\partial (x_1, x_2)/\partial (X_1, X_2)} = \frac{1}{D'}$$

et pour $D_s = \infty$,

$$\left(\frac{\partial X_k}{\partial x_k}\right)_{x_j} = \infty \quad \text{ou} \quad D' = \begin{vmatrix} (\partial x_1/\partial X_1)_{X_2} & (\partial x_1/\partial X_2)_{X_1} \\ (\partial x_2/\partial X_1)_{X_2} & (\partial x_2/\partial X_2)_{X_1} \end{vmatrix} = 0. \qquad (12.36)$$

Mais $D' = 0$ s'il y a nullité des éléments d'une des lignes et des éléments de la colonne qui commence par la même dérivée que celle de la ligne (grâce à l'égalité des dérivées secondes mixtes du potentiel thermodynamique). Si les paramètres caractéristiques sont dans ce cas X_1, x_1 il vient

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0. \qquad (12.37)$$

Ces équations déterminent les propriétés physiques des phases dont l'un au moins des coefficients de stabilité adiabatiques est égal à l'infini. De telles phases perdent la capacité de réagir à l'action des forces caractéristiques et leurs coordonnées caractéristiques cessent de varier sous l'action de toutes forces et présentent une stabilité limite (d'après la terminologie de Sémentchenko, de telles phases sont appelées superphases).

Deviennent superphases à $T = 0$ K tous les corps dont la capacité calorifique aux basses températures est proportionnelle, suivant la loi de Debye, au cube de la température, parce qu'à cet état leur coefficient de stabilité adiabatique

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \infty .$$

Il est évident que dans ce cas les paramètres caractéristiques sont T, S. On peut donc obtenir à partir de (12.36) des expressions analo-

gues à (12.37)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0,$$

qui sont en accord avec le troisième principe de la thermodynamique. Pourtant, si dans la loi puissance déterminant la capacité calorifique aux basses températures $C_V = \alpha T^n$, $n > 0$ suivant le troisième principe (v. chap. 4), pour les superphases dans cette loi $n > 1$. C'est pour cette raison que les cristaux en chaîne pour lesquels (d'après la théorie de V.V. Tarassov et N.N. Sirota) $C_V = \alpha T$, satisfont au troisième principe, mais ne peuvent pas se trouver à l'état superstable.

Les supraconducteurs sont eux aussi des superphases, parce que d'après l'effet Meissner leur susceptibilité magnétique $\mu = 0$ et donc le coefficient de stabilité adiabatique a pour valeur

$$\left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_S = \frac{1}{\mu} = \infty .$$

On voit que les paramètres caractéristiques sont dans ce cas B, H, ce qui permet d'écrire, pareillement à (12.37), pour l'état supraconducteur

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = 0,$$

c'est-à-dire que le champ magnétique n'influe sur aucune propriété du conducteur tant que $\mu = 0$. Pour un certain champ « critique » la susceptibilité magnétique μ varie de manière discontinue et prend une certaine valeur finie, de sorte que le supraconducteur passe à l'état métallique ordinaire défini par d'autres valeurs des coordonnées x_i (V, S, M ou V, S, B). Dans ce cas

$$x_i'' - x_i' = \Delta x_i \neq 0,$$

ce qui signifie une transition de phase du premier ordre.

Toutefois, dans le cas limite ($H = 0$, T_c) correspondant à la transition critique, la différence de coordonnées entre un supraconducteur et un conducteur normal disparaît : $\Delta x_i = 0$, mais à l'inverse de la transition critique il existe une différence de stabilité des phases *) :

$$\left(\frac{\partial x_i''}{\partial X_i''}\right)_{x_j} - \left(\frac{\partial x_i'}{\partial X_i'}\right)_{x_j} = \Delta\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{x_j} \neq 0,$$

ce qui signifie la transformation de la superphase en une phase ordinaire caractérisée par un autre coefficient de stabilité isodynamique, et correspond à une transition de phase du deuxième ordre.

*) Au point critique, non seulement $\Delta x_i = 0$, mais les tangentes aux deux branches de la binodale et de la spinodale sont confondues et identiques à la tangente à l'isotherme critique.

Ainsi, il se trouve que les transitions de phase du deuxième ordre représentent un certain cas praticulier des transitions critiques, qui n'est possible que pour l'équilibre entre les superphases et les phases ordinaires caractérisés par des coefficients de stabilité différents, par exemple, pour l'équilibre supraconducteur-conducteur ordinaire.

§ 62. Théorie thermodynamique des indices critiques

Comme nous l'avons déjà indiqué, lorsqu'on s'approche de l'état critique, le déterminant de stabilité D_s et les coefficients de stabilité $(\partial X_i/\partial x_i)_{X_j}$ tendent vers zéro, tandis que la capacité calorifique, la compressibilité et la susceptibilité (les dérivées secondes du potentiel thermodynamique) tendent vers l'infini, ce qui constitue une manifestation macroscopique d'un grand développement des fluctuations. Cette particularité mathématique des dérivées secondes du potentiel thermodynamique et les fortes fluctuations qui en résultent au point critique rendent difficile l'étude théorique et expérimentale des phénomènes critiques. Néanmoins, les résultats des recherches intenses portant sur ces phénomènes permettent de conclure que la singularité des principales fonctions thermodynamiques au voisinage du point critique revêt une forme exponentielle bien simple:

$$f(x) \sim x^{\lambda},$$

où x est un petit voisinage du point critique suivant la température: $x = \tau = |(T - T_c)/T_c|$, ou suivant un autre paramètre. L'exposant λ est appelé indice critique et est défini par la relation

$$\lambda = \lim_{x \to 0} \frac{\ln f(x)}{\ln x} .$$

On peut le déterminer par la pente de la droite tracée en coordonnées $\ln x$ et $\ln f(x)$.

Le comportement des caractéristiques analogues de divers systèmes se décrit par les mêmes indices critiques, bien que les valeurs de ces indices soient différentes pour divers systèmes. C'est ainsi par exemple que le comportement de la capacité calorifique à force thermodynamique constante (capacité calorifique du liquide à pression constante C_p, capacité calorifique d'un diélectrique dans un champ magnétique constant C_H et autres) se décrit à $T < T_c$ par une même loi asymptotique.

$$C_p \sim \tau^{-\alpha^1}, \quad C_H \sim \tau^{-\alpha^1}.$$

A une température supérieure à la température critique ($T > T_c$), le comportement de la capacité calorifique se décrit par la même loi, mais avec l'exposant α au lieu de $-\alpha$.

Les indices γ' (à $T < T_c$) et γ (à $T > T_c$) décrivent le comportement de la compressibilité isotherme $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ et de la susceptibilité magnétique $\varkappa_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ au voisinage du point critique:

$$k_T \sim \tau^{-\gamma'}, \quad \varkappa_T \sim \tau^{-\gamma'} \quad \text{pour} \quad T < T_c,$$
$$k_T \sim \tau^{-\gamma}, \quad \varkappa_T \sim \tau^{-\gamma} \quad \text{pour} \quad T > T_c.$$

L'indice β détermine le rapprochement du point critique le long de la ligne d'équilibre:

$$\Delta V = V_l - V_g \sim \tau^{\beta}, \quad M \sim \tau^{\beta}.$$

Souvent l'indice β est appelé indice d'ordre vu qu'au-dessus du point critique ΔV et M sont nuls.

L'indice δ détermine le comportement de l'isotherme critique:

$$p - p_c \sim (\Delta V)^{\delta}, \quad H \sim M^{\delta}.$$

Actuellement, les indices critiques α, α'; γ, γ'; β, δ sont universellement reconnus.

La théorie des indices critiques a pour objet la détermination des valeurs numériques des indices, en partant des résultats obtenus à l'aide de modèles, et l'établissement de différentes relations entre les indices critiques. Les valeurs des indices critiques caractérisent le degré de rapprochement du point critique, et la comparaison des indices de divers modèles avec les données expérimentales permet de juger de la validité des modèles considérés. Par exemple, la théorie de Van der Waals du point critique liquide-vapeur et la théorie de Curie-Weiss de la transition ferromagnétique-paramagnétique conduisent aux valeurs suivantes des indices: $\alpha = \alpha' = 0$, $\gamma = \gamma' = 1$, $\beta = 1/2$, $\delta = 3$. Les mêmes valeurs des indices, en désaccord avec l'expérience, sont données par la théorie de Landau des transitions de phase du deuxième ordre. Les valeurs expérimentales des indices critiques pour le système liquide-gaz de l'argon sont les suivantes: $\alpha < 0{,}4$; $\alpha' > 0{,}25$; $\gamma = 0{,}6$; $\gamma' = 1{,}1$; $\beta = 0{,}33$; $\delta = 4{,}4$.

Les relations entre les indices critiques permettent de déterminer le troisième indice d'après deux indices connus, et la vérification même de ces relations signifie que la transition est critique.

Certaines relations entre les indices critiques ont été établies par divers auteurs par des méthodes différentes. Il est naturel qu'on cherche à obtenir ces relations sur la base d'une seule et même approche. Une de ces approches est basée sur l'hypothèse de similitude des fonctions thermodynamiques ou sur le scaling thermodynamique. D'après cette hypothèse, au voisinage de l'état critique les potentiels thermodynamiques deviennent des fonctions homogènes de leurs arguments. Le scaling ne donne pas les valeurs numériques

des coefficients critiques, mais il conduit à l'établissement des relations entre ceux-ci (sous forme d'égalités) et à la détermination de la forme de l'équation d'état du système au voisinage du point critique. Pourtant la question concernant la validité et le bien-fondé du scaling reste encore ouverte.

Dans une telle situation, l'établissement des différentes relations entre les indices critiques sur la base de la théorie de la stabilité thermodynamique, sans avoir recours à aucune hypothèse et supposition du type modèle, est du plus grand intérêt [30, 31]. Les avantages d'une telle méthode sont le bien-fondé et la généralité de l'approche.

Considérons, pour simplifier, un corps magnétique isotrope dans un petit voisinage du point critique (point de Curie) à $T \leqslant T_c$ en l'absence du champ magnétique.

La grandeur principale caractérisant la stabilité est le déterminant de stabilité qui pour ce système est de la forme

$$D_s = \frac{\partial(T, H)}{\partial(S, J)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_S^2 \geqslant 0, \qquad (12.38)$$

où l'égalité correspond, d'après Gibbs, au point critique.

En profitant des propriétés des jacobiens, écrivons

$$D_s = \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, J)} \frac{\partial(T, J)}{\partial(S, J)} = \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J = \frac{1}{\varkappa_T} \frac{T}{C_J} \qquad (12.39)$$

et, d'une manière analogue,

$$D_s = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_T = \frac{1}{\varkappa_S} \frac{T}{C_H}, \qquad (12.40)$$

$$D_s = -\left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J = -\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_S. \qquad (12.41)$$

Introduisons les indices critiques du ferromagnétique en tenant compte du fait qu'ils sont différents pour des grandeurs mesurées à forces constantes et en coordonnées constantes:

$$\begin{aligned} &C_H \sim \tau^{-\alpha'}, \quad C_J \sim \tau^{-a'}, \quad J \sim \tau^{\beta}, \\ &\varkappa_T \sim \tau^{-\gamma'}, \quad \varkappa_S \sim \tau^{-c'}, \quad D_s \sim \tau^{d}, \end{aligned} \qquad (12.42)$$

où d est l'indice critique du déterminant de stabilité, et les primes dont sont affectés les indices signifient que $T \leqslant T_c$.

Si l'on reporte les expressions asymptotiques (12.42) dans les équations (12.39) et (12.40), on obtient

$$d = a' + \gamma' = \alpha' + c'. \qquad (12.43)$$

En introduisant dans (12.38) les dérivées $(\partial T/\partial S)_J$ et $(\partial T/\partial J)_S$ données par (12.39) et (12.41), on trouve

$$\frac{\varkappa_T}{\varkappa_S} \geqslant D \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H^2. \qquad (12.44)$$

En reportant les expressions asymptotiques (12.42) dans (12.44), on obtient

$$\tau^{-\gamma'+c'} \geqslant \tau^{d+2(\beta-1)},$$

d'où, puisque $\tau < 1$,

$$d + 2(\beta - 1) \geqslant c' - \gamma'.$$

En tenant compte de (12.43), on obtient la *relation de Rushbrook*

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geqslant 2, \tag{12.45}$$

qu'il a établi en 1963 en partant de l'analyse de la différence entre les capacités calorifiques $C_H - C_J$ pour les ferromagnétiques au voisinage du point de Curie. Une même relation s'obtient aussi pour le système liquide-vapeur et pour les ferro-électriques [si, en établissant la relation (12.45), on effectue dans les formules les changements $H \to -p$, $J \to V$ et $H \to E$, $J \to P$].

La relation de Rushbrook lie entre eux les indices critiques des grandeurs thermodynamiques fondamentales dans le domaine subcritique. La méthode de la stabilité thermodynamique permet également de trouver la relation entre les indices critiques dans le domaine hypercritique. A cet effet, en tenant compte du fait que la ligne d'équilibre entre les phases (binodale) se termine au point critique, introduisons un indice μ (au lieu de β) qui détermine la singularité de la dilatation thermique $(\partial V/\partial T)_p \sim \tau^{-\mu}$ (pour le système liquide-vapeur) ou de l'effet magnétocalorifique $(\partial J/\partial T)_H \sim \tau^{-\mu}$ (pour le corps magnétique). Alors, on obtient pour le domaine hypercritique la relation suivante:

$$\alpha + \gamma \geqslant 2\mu, \tag{12.46}$$

qui a été établie pour la première fois en 1976 par E.D. Soldatova. Cette relation est plus générale que celle de Rushbrook, parce qu'elle est valable aussi pour le domaine subcritique (à condition d'utiliser α', γ', μ'), et la relation de Rushbrook se déduit dans ce cas de celle de Soldatova si l'on tient compte de ce que $\mu' = 1 - \beta$ [puisque $J \sim \tau^{\beta}$ et $(\partial J/\partial T)_H \sim \tau^{\beta-1} \sim \tau^{-\mu'}$].

Etablissons encore quelques relations pour les indices critiques. A cet effet, écrivons l'expression (12.38) sous la forme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J \left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_S \geqslant \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J^2 \tag{12.47}$$

puisque $(\partial T/\partial J)_S = (\partial H/\partial S)_J$. En profitant des propriétés des jacobiens et en utilisant les expressions asymptotiques (12.42), on obtient

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_J \sim \tau^{\beta\delta-1+\alpha'},$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_S = D\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_J = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_J \left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \sim \tau^{\alpha'-\alpha'+\beta(\delta-1)}. \tag{12.48}$$

En reportant (12.48) dans (12.47), on obtient la *relation de Griffith*

$$\alpha' + \beta (1 + \delta) \geqslant 2, \tag{12.49}$$

qu'il a établie en 1965 en résultat de calculs fort complexes.

A partir de (12.39), (12.40) et (12.42) on déduit une autre relation de Griffith

$$\gamma' \geqslant \beta (\delta - 1). \tag{12.50}$$

Ces relations ont été obtenues pour un petit voisinage du point critique lorsqu'on s'approche de lui suivant la température ($x = \tau$). Mais on peut aussi s'approcher du point critique suivant toute autre force thermodynamique (pression ou intensité de champ). Cherchons les grandeurs thermodynamiques pour un ferromagnétique en fonction du champ magnétique ($x = H$) le long de l'isotherme critique ($T = T_c$, $H \to 0$). Introduisons pour ce cas les indices critiques:

$$C_H \sim H^{-\psi}, \quad S \sim H^{\varepsilon} \quad (J \sim H^{-1/\delta}). \tag{12.51}$$

En écrivant la relation (12.38) sous la forme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial J}{\partial H}\right)_T \geqslant \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T^2$$

et en utilisant (12.51), on obtient la *relation de Coopersmith*

$$\psi + 2\varepsilon - 1/\delta \geqslant 1. \tag{12.52}$$

Les relations ainsi obtenues sont vérifiées aussi au voisinage du point de Curie pour les ferro-électriques.

Ainsi la théorie des indices critiques fondée sur la méthode de la stabilité thermodynamique a mis en évidence la nature commune de la transition critique liquide-gaz et des transitions dans les ferromagnétiques, les ferro-électriques et dans d'autres systèmes comme étant des passages par un minimum de stabilité, qui s'accompagnent de ce fait de fluctuations développées au maximum de certaines grandeurs thermodynamiques. Ceci a été relevé par Sémentchenko dès 1947. Il a fallu attendre plus de 30 ans pour que les transitions ferromagnétiques et ferro-électriques soient considérées comme des transformations au cours desquelles les dérivées secondes des potentiels thermodynamiques varient de manière discontinue (subissent des variations en forme de saut).

Notons pour conclure que suivant la théorie thermodynamique des indices critiques, que nous venons d'exposer, le signe d'égalité dans les relations entre les indices apparaît de manière toute naturelle exactement au point critique parce qu'en cet état $D_s = 0$.

PROBLÈMES

12.1. En supposant constante la chaleur spécifique de changement de phase λ, montrer que la pression d'une vapeur saturée varie avec la température suivant une loi exponentielle.

12.2. Le point de fusion de l'iode I_2 est de 114 °C. L'accroissement de tension de vapeur au voisinage de la température de fusion, lorsque la température de fusion augmente de 1 °C, est égal à 578,6 Pa/K. Calculer la chaleur de sublimation de l'iode à la température de fusion, sachant que la tension de vapeur de l'iode solide à cette température est égale à 11821 Pa.

12.3. Sachant que la chaleur spécifique de vaporisation de l'eau est de 2258,4 J/g, calculer la pression sous laquelle l'eau sera portée à l'ébullition à 95 °C.

12.4. Etablir la relation entre les chaleurs spécifiques de fusion λ_{23} (chaleur de transformation du corps solide *3* en liquide *2*), de vaporisation du liquide λ_{12} et de sublimation λ_{13}.

12.5. Déterminer la variation avec la température de la chaleur de changement de phase $d\lambda/dT$.

12.6. Obtenir une expression pour la capacité calorifique d'une vapeur saturée. Expliquer pourquoi la vapeur d'eau saturée subissant une compression adiabatique à 100 °C ne se condense pas.

12.7. Aux basses températures, la capacité calorifique C_n des métaux est proportionnelle à la température. Si le métal passe à l'état supraconducteur, sa capacité calorifique C_s devient proportionnelle au cube de la température. Montrer qu'à la température critique $C_s = 3C_n$.

12.8. Avant 1933 on considérait que les supraconducteurs étaient des conducteurs parfaits (c'est-à-dire ayant une conductivité $\sigma = \infty$). Montrer qu'une telle idée est en contradiction avec la thermodynamique des supraconducteurs.

12.9. Trouver une expression pour le saut de coefficient de dilatation thermique $\Delta\alpha = \alpha_n - \alpha_s$ et pour le saut de module d'élasticité $\Delta K = K_n - K_s$ dans une transition supraconductrice.

12.10. La courbe d'intensité du champ critique peut être représentée de façon suffisamment exacte par une parabole $H_c(T) = H_0[1 - (T/T_c)^2]$. En se servant de cette expression, déterminer la différence entre les valeurs des entropies spécifiques et la différence entre les chaleurs spécifiques pour les états normal et supraconducteur.

12.11. Montrer qu'au point critique la dérivée $\partial^2 p/(\partial V\,\partial T) \neq 0$.

12.12. Déterminer le coefficient de Joule-Thomson au point critique.

12.13. Trouver l'expression pour la vitesse du son au point critique.

PARTIE III

THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES

CHAPITRE 13

BASES THÉORIQUES

La thermodynamique établit les lois générales régissant les processus en équilibre sans mettre en évidence leur mécanisme moléculaire.

En analysant les processus hors d'équilibre, la thermodynamique classique indique seulement le sens de leur évolution, mais elle ne permet pas d'obtenir des conclusions quantitatives. Il est donc naturel qu'on cherche à construire la thermodynamique des processus irréversibles qui présentent actuellement un grand intérêt pratique.

Une telle théorie macroscopique des processus irréversibles linéaires a été développée dans les années 50, alors que la thermodynamique des processus irréversibles non linéaires n'a été développée qu'à partir de cette dernière décennie. Nous allons exposer les principes et certaines applications de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles (pour la thermodynamique des processus irréversibles non linéaires, voir la solution du problème 14.5).

●

§ 63. Propositions de départ et équations fondamentales de la thermodynamique des processus irréversibles linéaires

On sait que dans les systèmes à l'état d'équilibre thermodynamique la température T et le potentiel chimique μ ont des valeurs constantes le long de tout le système:

$$\text{grad } T = 0, \ \text{grad } \mu = 0. \qquad (13.1)$$

Si ces conditions ne sont pas remplies (grad $T \neq 0$, grad $\mu \neq 0$), le système devient le siège de processus irréversibles de transport (flux) de masse, d'énergie, de charge électrique, etc.

Comme le montre l'expérience, il existe un grand nombre de tels processus dans lesquels les flux sont proportionnels aux gradients des fonctions thermodynamiques correspondantes. Relevons par exemple la loi de la conductibilité thermique de Fourier, indiquant la proportionnalité du flux thermique au gradient de température ($\mathbf{I} = -\varkappa$ grad T, $\varkappa > 0$); la loi de la diffusion, qui établit que le flux d'un composant de mélange est proportionnel au gradient de concentration ($\mathbf{j} = -D$ grad c, $D > 0$); la loi d'Ohm sur la pro-

portionnalité de la densité de courant au gradient de potentiel ($j = -\sigma$ grad φ) ; la loi de Newton sur la proportionnalité de la force de frottement interne au gradient de vitesse ($F = -\eta$ grad u,) etc.

Si deux (ou plus) processus irréversibles évoluent simultanément, ils se superposent en donnant lieu à un nouvel effet. Par exemple, la superposition de la conductibilité thermique et de la conductibilité électrique donne naissance à la thermo-électricité, la superposition de la diffusion et de la conductibilité thermiques provoque l'apparition de la thermodiffusion, etc. Mathématiquement, ces effets sont décrits par l'introduction de termes supplémentaires dans les relations phénoménologiques correspondantes; par exemple, dans le cas de la thermodiffusion

$$j = -D \text{ grad } c - \varkappa \text{ grad } T,$$

c'est-à-dire que le flux de masse apparaît aussi bien sous l'action du gradient de concentration que sous l'action du gradient de température.

En thermodynamique, les causes suscitant des processus irréversibles sont appelées *forces* et notées X_i ($i = 1, 2, \ldots,$ étant le gradient de température, le gradient de concentration, l'affinité chimique, etc.). Les caractéristiques quantitatives des phénomènes irréversibles correspondants provoqués par les forces X_i portent le nom de *flux* I_i (où $i = 1, 2, \ldots,$ est le flux de chaleur, le flux de diffusion, la quantité de substance réagissant chimiquement, etc.). Physiquement, les flux I_i représentent généralement les vitesses de variation des grandeurs thermodynamiques correspondantes.

Toutes les lois mentionnées ci-dessus sont obtenues expérimentalement (*lois phénoménologiques*) et non à partir d'une théorie unifiée des processus irréversibles qui serait fondée sur des conceptions communes à tous ces phénomènes.

Les théories les plus complètes et développées des processus irréversibles sont des théories statistiques ou cinétiques qui mettent en évidence la nature moléculaire de ces processus et permettent une détermination quantitative des coefficients ($\varkappa$, D, σ, η, etc.) intervenant dans les lois phénoménologiques. Mais ces théories sont basées sur certains modèles moléculaires et ne sont applicables qu'à des classes déterminées de processus irréversibles. C'est pourquoi, malgré leurs avantages physiques, elles n'ont pas conduit à l'établissement d'une théorie macroscopique générale des processus irréversibles.

La thermodynamique des processus irréversibles linéaires mise sur pied dans les années 50 est le résultat de la généralisation de la thermodynamique classique et des lois linéaires auxquelles obéissent des processus irréversibles connus.

La généralisation de la thermodynamique classique est basée avant tout sur la notion d'équilibre local. On sait que le temps

de relaxation augmente en même temps que les dimensions du système. C'est pourquoi des parties distinctes, macroscopiquement petites, du système passent d'elles-mêmes à l'état d'équilibre beaucoup plus tôt que l'équilibre ne s'établit entre ces petites parties. De ce fait, bien que le système dans son ensemble ne soit pas à l'état d'équilibre, on peut parler d'un équilibre local dans des parties macroscopiquement petites du système en caractérisant celles-ci par des valeurs déterminées de la température, du potentiel chimique et des autres grandeurs thermodynamiques. Un tel emploi des paramètres thermodynamiques présuppose, premièrement, que les petites parties du système, bien qu'elles soient petites du point de vue macroscopique (c'est-à-dire que leurs dimensions sont très inférieures à celles du système lui-même, etc.), contiennent néanmoins une multitude de particules et, deuxièmement, que les écarts du système par rapport à l'état d'équilibre sont eux aussi petits.

Le sens exact de ce qu'on doit entendre par petits écarts ne peut être établi que par une approche statistique du problème. De tels calculs déterminent évidemment les limites quantitatives des possibilités d'application de la thermodynamique des processus irréversibles linéaires. Il se trouve que dans le cas de gaz on peut considérer comme petits des écarts lors desquels la variation de la température T (et des autres fonctions thermodynamiques B) sur la longueur l de libre parcours moyen et pendant la durée τ de parcours est très inférieure à la valeur elle-même de T (et respectivement aux valeurs de B) de la petite partie donnée du système *), c'est-à-dire que

$$\begin{aligned} &\left|\frac{\partial T}{\partial x}\right| l \ll T, \quad \left|\frac{\partial B}{\partial x}\right| l \ll B, \\ &\left|\frac{\partial T}{\partial t}\right| \tau \leqslant T, \quad \left|\frac{\partial B}{\partial t}\right| \tau \ll B. \end{aligned} \tag{13.2}$$

Dans des conditions qui admettent le concept d'équilibre local (13.2) on peut construire une thermodynamique phénoménologique conséquente des processus irréversibles linéaires en généralisant à cet effet la thermodynamique classique et les lois des processus de transport connus. Cette généralisation comporte trois propositions principales (postulats):

1) on admet que *l'état des parties en équilibre local du système est défini à chaque instant par l'équation fondamentale de la thermodynamique pour les processus en équilibre* (*équation de Gibbs*)

$$T\,dS = dU + p\,dV - \sum_i \mu_i\,dM_i, \tag{13.3}$$

*) Dans les conditions normales, le libre parcours moyen est ~ 1 nm. Aussi, les limites, de l'application de la théorie sont-elles encore étendues. Ces limites, évaluées pour les gaz, permettent de supposer que dans d'autres cas il existe aussi un large domaine d'application de la thermodynamique des processus irréversibles.

ou, pour les grandeurs spécifiques,

$$T\,\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\,\mathrm{d}v - \sum_i \mu_i\,\mathrm{d}c_i, \qquad (13.4)$$

où μ_i est le potentiel chimique du i-ième composant; M, sa masse; $v = V/M = 1/\rho$; $c_i = M_i/M$, la concentration massique. (Si dans l'équation (13.3) on utilise N_i au lieu de M_i, dans l'équation (13.4) $c_i = N_i/N$ est la concentration numérique.) On admet donc qu'à l'équilibre local l'entropie s est la même fonction des grandeurs thermodynamiques $u\,(x, y, z, t)$, $v\,(x, y, z, t)$ et $c_i\,(x, y, z, t)$ que dans le cas de l'équilibre total, de sorte que l'entropie hors d'équilibre ne dépend des coordonnées et du temps que de façon implicite par l'intermédiaire de u, v et c_i. La variation totale d'entropie est égale à la somme des variations des parties constitutives:

$$S = \int \rho s\,\mathrm{d}V. \qquad (13.5)$$

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \int \frac{1}{T}\,\frac{\delta Q}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}V. \qquad (13.6)$$

Si l'équation de Gibbs (13.4) est vérifiée, la vitesse locale d'apparition de l'entropie (production d'entropie) est toujours de la forme

$$\sigma = \sum_i I_i X_i, \qquad (13.7)$$

où I_i sont les flux et X_i, les forces;

2) on considère que *le flux I_i engendré par l'action des forces X_k est proportionnel à ces forces (loi linéaire)*:

$$I_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k. \qquad (13.8)$$

Les coefficients L_{ik} sont dits *phénoménologiques* (*cinétiques*); par exemple, L_{ii} peut désigner le coefficient de conductibilité thermique, le coefficient de diffusion, le coefficient de conductibilité électrique, etc. Si $i \neq k$, les coefficients L_{ik} sont liés aux phénomènes superposés (par exemple, le coefficient de thermodiffusion, etc.);

3) *pour un choix convenable des flux I_i et des forces X_i la matrice de coefficients cinétiques est symétrique (relation de réciprocité d'Onsager-Casimir)*:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \ldots, n). \qquad (13.9)$$

Cela signifie qu'il existe une certaine symétrie dans l'interaction entre divers processus (par exemple, de même que le gradient de température fait apparaître un gradient de concentration, le gradient de concentration fait naître un gradient de température au cours d'un processus).

Les postulats sus-indiqués de la thermodynamique des processus irréversibles forment un système auto-coordonné d'équations permettant de déterminer les flux conjugués I_i et les forces X_i, ainsi que les variations d'autres fonctions thermodynamiques.

Avant de passer à l'application des équations (13.2) à (13.4) à la résolution des problèmes de la thermodynamique des processus irréversibles, examinons l'équation du bilan de l'entropie et les propriétés des relations d'Onsager-Casimir.

§ 64. Equations du bilan et lois de conservation

Toute grandeur extensive $B(x, y, z, t)$ obéit à l'*équation du bilan*

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_B + \sigma_B, \tag{13.10}$$

où $\mathbf{I}_B$ est la densité de flux de grandeur B; σ_B, la variation de cette grandeur aux frais de ses sources, rapportée au volume et au temps.

Lorsque σ_B intervenant dans l'équation (13.10) est nul, l'équation qui en résulte exprime la loi de conservation de la grandeur B. C'est ainsi que la *loi de conservation de la masse* est de la forme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \mathbf{u}, \tag{13.11}$$

où ρ est la densité; $\mathbf{u}$, la vitesse massique.

Si l'on introduit les dérivées totales par rapport au temps

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u},.\operatorname{grad}, \tag{13.12}$$

on peut écrire la loi de conservation de la masse sous la forme

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \mathbf{u}. \tag{13.13}$$

Compte tenu de la formule générale (13.10), l'équation du bilan de l'entropie s'écrit sous la forme

$$\frac{\partial (\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_{s,n} + \sigma, \tag{13.14}$$

où $\mathbf{I}_{s,n}$ est le flux total d'entropie.

Cette équation (jointe à la relation $\sigma \geqslant 0$) peut s'obtenir à partir de l'équation de Gibbs (13.4) écrite pour un élément de masse le long du parcours de son centre des masses

$$T\frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p\frac{dv}{dt} - \sum_i \mu_i \frac{dc_i}{dt}, \tag{13.15}$$

si l'on utilise les dérivées par rapport au temps données par la formule (13.12). Nous pourrons nous en assurer lors de l'étude des divers systèmes hors d'équilibre.

En tenant compte de la formule (13.11), on obtient l'équation du bilan de l'entropie (13.14) sous la forme suivante:

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_s + \sigma, \tag{13.16}$$

où le flux d'entropie $\mathbf{I}_s$ est égal à la différence entre son flux total $\mathbf{I}_{s,n}$ et son flux de convection $s\rho\mathbf{u}$:

$$\mathbf{I}_s = \mathbf{I}_{s,n} - s\rho\mathbf{u}. \tag{13.17}$$

Cherchons à titre d'exemple l'équation du bilan de l'entropie et sa production σ dans un corps solide homogène présentant un gradient de température. Soit $u\,(x, y, z, t)$ l'énergie interne spécifique. La variation du volume du corps par suite de la dilatation thermique sera négligée; le flux de particules dans le cas d'un corps solide est lui aussi exclu. Dans ces conditions, l'équation (13.4) devient

$$T\,ds = du.$$

La loi de conservation de l'énergie donne

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I},$$

où $\mathbf{I}$ est la densité de flux de chaleur. A partir de ces équations on obtient pour le bilan de l'entropie:

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I},$$

ou encore

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \frac{\mathbf{I}}{T} - \frac{1}{T^2} (\mathbf{I}, \operatorname{grad} T), \tag{13.18}$$

puisque

$$\operatorname{div} \frac{\mathbf{I}}{T} = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I} + \left(\mathbf{I}, \operatorname{grad} \frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I} - \frac{1}{T^2} (\mathbf{I}, \operatorname{grad} T).$$

L'équation du bilan de l'entropie (13.18) prend la forme

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I}_s + \sigma,$$

où $\mathbf{I}_s = \mathbf{I}/T$ est la densité de flux d'entropie.

La production d'entropie rapportée au volume et au temps caractérise la dissipation locale de l'énergie:

$$\sigma = \left(\mathbf{I}, -\frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T\right) = \sum_{i=1}^{3} I_i X_i, \tag{13.19}$$

où $X_i = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial x_i}$ est la force thermodynamique correspondant au flux I_i.

En faisant usage de l'équation (13.8), mettons l'expression (13.19) sous la forme suivante:

$$\sigma = \frac{\varkappa}{T^2}(\text{grad } T)^2, \tag{13.20}$$

qui montre que la production d'entropie est toujours positive (car $\varkappa > 0$). Inversement, en posant $\sigma > 0$ suivant le second principe de la thermodynamique, on peut déduire de la formule (13.20) que $\varkappa > 0$.

§ 65. Principe de symétrie de Curie. Fonctions dissipatives d'Onsager

L'expression (13.7) donnant la production d'entropie σ est utilisée pour le choix des flux $\mathbf{I}_i$ et des forces $\mathbf{X}_i$. Toutefois, il convient de remarquer que le choix de flux et de forces admet un certain arbitraire parce que la séparation de l'expression de σ en flux et en forces n'est pas univoque *). Cette non-unicité est due à l'existence d'effets superposés (croisés). C'est ainsi que le grad T fait apparaître non seulement un flux de chaleur (effet direct), mais également une thermodiffusion (effet croisé).

Suivant la loi linéaire (13.8), chacune des composantes cartésiennes du vecteur flux peut en principe être une fonction linéaire des composantes cartésiennes de toutes les forces thermodynamiques. Pourtant, suivant la structure (symétrie) du système, il se peut que les composantes des flux ne dépendent pas de toutes les composantes des forces thermodynamiques et donc toutes les causes ne provoqueront pas des effets croisés. Ce résultat est connu sous le nom de *principe de symétrie de Curie.* Il découle directement de l'existence des flux et des forces ayant des propriétés tensorielles différentes. En effet, l'expression de la loi linéaire fait intervenir des flux et des forces dont certains sont des grandeurs scalaires (dans les processus à viscosité volumétriques ainsi que dans les réactions chimiques), d'autres, des grandeurs vectorielles (flux de chaleur et de masse) et d'autres encore, des tenseurs (dans le processus à viscosité de cisaillement). Dans les transformations de rotation et de réflexion des coor-

---

*) Par exemple, dans la loi de Fourier sur la proportionnalité du flux de chaleur au gradient de température on peut prendre comme force — grad T, — $(1/T)$ grad T, — $(1/T^2)$ grad T, etc. Nous donnons aux grandeurs I et X le même sens que dans les derniers travaux de De Groot, Mazur, Prigogine, Gyarmati et autres. Dans les travaux d'Onsager, I_i et x se déterminent par l'expression $\sigma = \frac{1}{T}\sum_i I_i x_i$ où $x_i = TX_i$.

données cartésiennes, les composantes de ces grandeurs se transforment différemment, alors que la relation établie entre un flux et une force doit rester inchangée lors des transformations. C'est ce qui conduit à la liaison, définie par le principe de Curie, entre les flux et les forces dans l'un ou l'autre système hors d'équilibre. Ainsi, dans le cas de systèmes isotropes les flux et les forces dont les ordres des tenseurs sont différents ne peuvent pas être liés les uns aux autres.

La loi linéaire (13.8), de même que les relations de réciprocité d'Onsager-Casimir (13.9) peuvent être justifiées statistiquement, mais en thermodynamique des processus irréversibles elles sont considérées comme des lois nouvelles résultant de la généralisation des données expérimentales *).

La démonstration de la symétrie des coefficients cinétiques par rapport aux indices i et k est basée sur la réversibilité microscopique (l'invariance des lois élémentaires par rapport au changement de signe du temps), sur la théorie des fluctuations et sur le fait que l'amortissement des fluctuations obéit aux lois macroscopiques ordinaires valables pour les processus irréversibles **).

En analysant les processus irréversibles, Onsager a introduit deux fonctions de dissipation:

$$\varphi(X, X)=\frac{1}{2}\sum_{i, k=1}^{n} L_{ik}X_iX_k\geqslant 0, \tag{13.21}$$

$$\Phi(I, I)=\frac{1}{2}\sum_{i, k=1}^{n} L_{ik}^{-1}I_iI_k\geqslant 0, \tag{13.22}$$

lesquelles, de même que

$$\sigma(I, X)=\sum_{i=1}^{n} I_iX_i, \tag{13.23}$$

servent de mesure locale du degré d'irréversibilité et ne diffèrent l'une de l'autre que par le procédé de description de l'état hors d'équilibre.

Il est évident que dans le cas des lois linéaires σ est égal au double des fonctions dissipatives d'Onsager.

*) Dans certains cas l'hypothèse de linéarité ne constitue pas une bonne approximation, par exemple, dans l'examen du passage d'un courant électrique à travers un milieu pour lequel la loi d'Ohm est innapplicable.

**) Cela explique l'existence d'une modification importante des relations d'Onsager-Casimir, liée aux particularités du principe de réversibilité microscopique dans le cas de déplacement des charges électriques dans un champ magnétique et dans les problèmes où interviennent les forces de Coriolis. On sait que les équations du mouvement dans le champ magnétique ne restent inchangées que si le changement de signe du temps s'accompagne du changement simultané du signe d'induction de champ. C'est pourquoi pour un système placé dans un champ magnétique les grandeurs L_{ik} et L_{ki} figurant dans l'équation (13.9) doivent être prises avec des signes opposés de l'induction de champ.

En se servant des relations de réciprocité (13.9) d'Onsager-Casimir, il n'est pas difficile de montrer le caractère irrotationnel de toutes ces fonctions. En effet, de l'expression (13.21), par exemple, on tire

$$\frac{\partial \varphi}{\partial X_i} = I_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k, \qquad (13.24)$$

$$\frac{\partial I_i}{\partial X_k} = L_{ik} = L_{ki} = \frac{\partial I_k}{\partial X_i}, \qquad (13.25)$$

d'où il résulte que la fonction $\varphi(X, X)$ [de même que $\Phi(I, I)$ et $\sigma(I, X)$] est une *fonction irrotationnelle hors d'équilibre*. Les dérivées premières de cette fonction (13.24) expriment la loi linéaire (13.8), et ses dérivées secondes sont équivalentes aux relations de réciprocité d'Onsager-Casimir (13.9).

Ainsi, les potentiels $\varphi(X, X)$, $\Phi(I, I)$ sont des fonctions rationnellement construites dans lesquelles trouvent leur expression les principes de départ (13.8) et (13.9) de la thermodynamique des processus irréversibles.

§ 66. Principes variationnels de la thermodynamique des processus irréversibles

Les principales lois et équations de la thermodynamique des processus irréversibles ont été établies (v. § 63) par suite de la généralisation de la thermodynamique classique et des lois régissant les processus linéaires connus. En plus de cette voie inductive, il existe une autre voie à suivre dans la construction de la thermodynamique : elle consiste à déduire ses équations à partir d'un certain principe, commun tant aux processus irréversibles de type général qu'à des processus d'une certaine classe limitée. En mécanique et en électrodynamique une telle voie est fort répandue.

Pour la formation initiale des notions de la thermodynamique des processus irréversibles, c'est la première voie qui est plus judicieuse. Dans l'étape finale de la mise au point de la théorie des processus irréversibles on utilise la méthode déductive qui permet d'exposer la théorie d'une manière complète et cohérente et en outre est commode pour l'analyse.

Onsager a montré le premier (1931) que ses relations de réciprocité pour les processus linéaires sont équivalentes à un certain principe variationnel qu'il a appelé *principe de la dissipation minimale de l'énergie*. Une telle appellation s'explique par le fait qu'à l'état stationnaire l'expression de ce principe se traduit par un minimum de potentiels de dissipation.

En 1947, *Prigogine* a établi que les processus stationnaires se caractérisent par un minimum de production d'entropie. On a consi-

déré pendant longtemps que le principe de Prigogine était un nouveau principe indépendant de la thermodynamique des processus irréversibles.

En 1965, *Gyarmati* [32] a proposé un énoncé plus général du principe variationnel de la dissipation minimale de l'énergie et a montré qu'à la différence du principe d'Onsager le principe de Prigogine n'est valable que pour des processus stationnaires et que dans ce cas il est équivalent au principe de la dissipation minimale de l'énergie.

En 1961, *Ziegler* [33] a énoncé le principe de la vitesse maximale de production de l'entropie suivant lequel un système soumis à l'action des forces thermodynamiques données tend vers son état final par le procédé le plus rapide possible (avec production maximale de l'entropie lorsque le système isolé s'approche de l'état d'entropie maximale). Ziegler a montré que son principe était équivalent à celui d'Onsager.

Ainsi, le principe variationnel le plus général de la thermodynamique des processus irréversibles est le principe de la dissipation minimale de l'énergie.

Principe variationnel d'Onsager. — Ce principe postule que pour un processus se déroulant réellement dans un système, l'expression

$$\rho\dot{S} + \operatorname{div} I_s - \varphi(X, X) = \sigma(I, X) - \varphi(X, X) \qquad (13.26)$$

présente un maximum à la différence de tous les processus irréversibles virtuels caractérisés par les mêmes flux mais des forces différentes, conjuguées de ces flux *).

En effet, en faisant varier (13.26) par rapport aux forces X_i à flux I_i constants, on obtient

$$\delta[\sigma(I, X) - \varphi(X, X)]_I = \delta\Big[\sum_{i=1}^{n} I_i X_i - \frac{1}{2}\sum_{i,\,k=1}^{n} L_{ik} X_i X_k\Big]_I =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} I_i \delta X_i - \sum_{i,\,k=1}^{n} L_{ik} X_k \delta X_i = \sum_{i=1}^{n}\Big(I_i - \sum_{k=1}^{n} L_{ik} X_k\Big)\delta X_i, \qquad (13.27)$$

ce qui conduit, lorsqu'on utilise les lois linéaires (13.8), à la condition d'extrémum

$$\sigma\,[\sigma - \varphi]_I = 0. \qquad (13.28)$$

Comme le potentiel dissipatif (13.21) représente une expression quadratique homogène, ayant une valeur positive déterminée, des forces X_i indépendantes, l'extrémum défini par la condition (13.28) ne peut être qu'un maximum.

---

*) Le principe d'Onsager peut également s'énoncer à l'aide du potentiel dissipatif $\Phi(I, I)$. Bien que les fonctions de dissipation $\varphi(X, X)$ et $\Phi(I, I)$ soient équivalentes l'une à l'autre, comme il a été montré par Gyarmati, il est plus rationnel de se servir de la fonction $\varphi(X, X)$.

Il est aussi évident que le principe d'Onsager (13.28) contient aussi bien la loi linéaire que les relations de réciprocité d'Onsager-Casimir parce que la réalisation de l'extrémum (13.28) conduit directement aux expressions (13.8) et (13.9).

Le *principe variationnel d'Onsager* peut être exprimé aussi bien sous une forme locale (différentielle) (13.28) que sous une forme globale (intégrale):

$$\delta \int_V [\sigma - \varphi]_I \, dV = 0 \tag{13.29}$$

ou encore

$$[P - \bar{\varphi}]_I = [\dot{S} + \dot{S}^* - \bar{\varphi}]_I = \max, \tag{13.30}$$

avec

$$P = \int_V \sigma \, dV = \int_V \rho \dot{S} \, dV + \int_V \operatorname{div} I_s \, dV = \dot{S} + \dot{S}^*,$$

$$\bar{\varphi} = \int_V \varphi \, dV. \tag{13.31}$$

A partir de la forme intégrale générale du principe d'Onsager (13.30) il est facile de déduire ses formes particulières pour des processus irréversibles dans des systèmes adiabatiquement isolés et pour des processus stationnaires dans des systèmes ouverts.

Dans le cas des processus irréversibles se déroulant dans des systèmes adiabatiquement isolés, la puissance du flux d'entropie $\dot{S}^*$ à travers la surface du système est nulle, si bien que la formule (13.30) donne pour ces processus

$$[\dot{S} - \bar{\varphi}]_I = \max. \tag{13.32}$$

Pour les processus stationnaires dans des systèmes ouverts, l'entropie totale du système a une valeur constante ($\dot{S} = 0$) et la valeur de $\dot{S}^*$, à flux I constants, est donnée, ce qui permet d'écrire pour les processus stationnaires

$$[\dot{S}^* - \bar{\psi}]_I = \max \tag{13.33}$$

ou encore

$$\bar{\psi} = \int_V \psi \, dV = \min. \tag{13.34}$$

Cela signifie que lors des processus stationnaires dans les systèmes ouverts la dissipation de l'énergie est minimale. Il est évident que dans les systèmes isolés les processus stationnaires sont impossibles parce que leur entretien exige de mettre en œuvre un flux d'énergie.

Principe du minimum de production d'entropie de Prigogine. — La question concernant la particularité spécifique des processus irréversibles stationnaires qui les distingue des processus non stationnaires a été discutée par beaucoup de physiciens et biologistes. D'une manière concrète, il s'agissait d'établir une grandeur physique qui ait une valeur extrémale dans le processus stationnaire, de même, par exemple, qu'en état d'équilibre se caractérise par un maximum d'entropie. Cette question a été résolue par Onsager dans son principe de la dissipation minimale de l'énergie et, indépendamment de lui, par Prigogine dans son *principe du minimum de production d'entropie* : *l'état stationnaire d'un système qui est le siège d'un processus irréversible se caractérise par ce que la vitesse de production de l'entropie a une valeur minimale pour des conditions extérieures données qui empêchent le système d'atteindre un état d'équilibre.*

Etablissons ce principe, en suivant Prigogine. A cet effet, déterminons la production d'entropie lorsque deux phases maintenues à des températures différentes échangent aussi bien de l'énergie que de la matière.

Suivant les formules (13.23) et (13.8) on a

$$\sigma = I_1X_1 + I_2X_2, \quad I_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2,$$
$$I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$

où I_1 est le flux de chaleur ; I_2, le flux de matière, X_1 et X_2 sont les forces conjuguées de ces flux.

Pour une différence de température donnée ($X_1 = \mathrm{C^{te}}$), l'état du système à deux phases sera stationnaire si le flux de chaleur I_1 est constant ($I_1 = \mathrm{C^{te}}$), alors que le flux de matière I_2 est nul ($I_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = 0$). Aussi en tenant compte des relations de réciprocité d'Onsager-Casimir $L_{12} = L_{21}$; peut-on écrire pour la production d'entropie à l'état stationnaire l'expression suivante :

$$\sigma = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0.$$

A X_1 constant, la dérivée de cette fonction par rapport à X_2 a pour expression

$$(\partial\sigma/\partial X_2)_{X_1} = 2\,(L_{21}X_1 + L_{22}X_2) = 2I_2 = 0,$$

ce qui constitue la condition d'extrémum. Comme σ est une fonction quadratique positive, l'extrémum obtenu correspond à un minimum.

Cette conclusion peut être aisément généralisée au cas de n forces indépendantes $X_1, \ldots, X_n$ dont k forces $X_1, \ldots, X_k$ sont maintenues constantes par des actions extérieures quelconques (ce à quoi correspond la constante des flux $I_1, \ldots, I_k$). Lorsque la production d'entropie σ est minimale, tous les flux portant les numéros $k + 1, k + 2, \ldots, n$ disparaîssent et le système est à l'état stationnaire.

D'après de Groot, le système est à l'état stationnaire d'ordre k, si k des n forces indépendantes sont fixées et en même temps la production d'entropie présente un minimum. Dans ce cas, les flux conjugués des forces non fixées disparaîssent et tous les paramètres d'état du système prennent une valeur constante dans le temps.

Si aucune des forces n'est fixée ($k = 0$), mais la condition du minimum de production d'entropie est satisfaite, tous les flux et la production d'entropie sont nuls et donc un tel système est isolé et à l'état d'équilibre. Ainsi, l'état stationnaire d'ordre zéro correspond à l'état d'équilibre thermodynamique d'un système isolé.

Il n'est pas difficile de démontrer que le principe du minimum de production d'entropie découle directement du principe de la dissipation minimale de l'énergie d'Onsager dans le cas stationnaire (13.34), puisqu'avec les lois linéaires la fonction dissipative (13.21) est égale à la moitié de la production d'entropie (13.23) et leurs minimums sont égaux. Le principe de la production minimale d'entropie n'est valable que dans le cas où les coefficients cinétiques sont constants et satisfont aux relations d'Onsager-Casimir. Si ces conditions ne sont pas satisfaites, l'état stationnaire se réalise sans que la production d'entropie soit minimale. C'est ainsi par exemple, qu'au cours de la propagation de la chaleur dans une couche entre deux sources aux températures T_1 et T_2 correspondant au minimum de production d'entropie la répartition de la température n'est pas stationnaire pour un coefficient de conductibilité thermique $\varkappa = C/T^3$ de la couche (où C est une constante).

Stabilité des états stationnaires. Principe de Le Chatelier en thermodynamique des processus irréversibles. — Du principe de Prigogine de la production minimale d'entropie à l'état stationnaire il résulte que lorsqu'un état stationnaire s'établit dans le système, les processus internes hors d'équilibre évoluent dans le système dans le sens de réduction de l'accroissement de l'entropie par seconde. Et lorsque le système est à l'état stationnaire, il ne peut pas le quitter par une transformation irréversible spontanée. Si le système s'écarte de son état stationnaire par suite des fluctuations, des flux internes qui apparaîssent dans ce cas le feront revenir à l'état initial. Cela témoigne de la stabilité de l'état stationnaire. Quant à l'apparition dans le système stationnaire des flux qui affaiblissent l'action de la perturbation, elle est exprimée par le principe de Le Chatelier appliqué aux états stationnaires.

PROBLÈMES

13.1. Montrer sur l'exemple de conductibilité thermique d'un système que le concept d'équilibre local permet de calculer la variation d'entropie due à l'irréversibilité de ce processus, lorsqu'on passe des éléments de volume distincts à l'ensemble du système.

13.2. Déterminer la production d'entropie dans le processus du passage de chaleur d'un corps à un autre.

13.3. Déterminer la production d'entropie dans un circuit électrique.

13.4. Montrer que les coefficients cinétiques L_{ik} présentent les propriétés suivantes:

$$L_{ii} > 0, \quad \begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,\,i+1} \\ L_{i+1,\,i} & L_{i+1,\,i+1} \end{vmatrix} > 0,$$

$$\begin{vmatrix} L_{ii} & L_{i,\,i+1} & L_{i,\,i+2} \\ L_{i+1,\,i} & L_{i+1,\,i+1} & L_{i+1,\,i+2} \\ L_{i+2,\,i} & L_{i+2,\,i+1} & L_{i+2,\,i+2} \end{vmatrix} > 0,$$

etc.

13.5. Envisager l'application du principe de Le Chatelier au cas d'un état stationnaire lors de la thermodiffusion.

CHAPITRE 14

APPLICATIONS DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES

Dans le cas général des processus irréversibles, la production d'entropie est due aussi bien aux transformations internes (réactions chimiques, phénomènes de relaxation) qu'aux phénomènes de transport (d'énergie, de charge électrique, etc.). Examinons les lois qui régissent les processus irréversibles des deux types sur la base de la théorie décrite au chapitre précédent.

●

§ 67. Réactions chimiques et phénomènes de relaxation

Les réactions chimiques sont les plus simples parmi les divers processus naturels parce qu'elles ne sont pas liées aux processus de transport et les systèmes dans lesquels elles se produisent peuvent être considérés comme des systèmes homogènes et isotropes. Dans ce cas, les flux sont dirigés vers l'état d'équilibre et évoluent non en coordonnées spatiales mais en coordonnées de composition du système N_i (nombre de particules de l'espèce i).

Soit un système homogène constitué par n substances de l'espèce i ($i = 1, 2, \ldots, n$) entre lesquelles peuvent se produire r réactions chimiques j ($j =$ c, $2, \ldots, r$). Si N_i est le nombre de particules de l'espèce i, alors que ν_{ij} est le coefficient stœchiométrique de la substance i dans la réaction j, la variation du nombre d_jN_i de particules de l'espèce i pendant un intervalle de temps dt dans la réaction j est égale à

$$d_jN_i = \nu_{ij} I_j \, dt, \tag{14.1}$$

où

$$I_j = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{d_jN_i}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt} \tag{14.2}$$

est la *vitesse de la réaction* j, et la différentielle

$$d\xi_j = \frac{d_jN_i}{\nu_{ij}} \tag{14.3}$$

détermine le « degré de développement de la réaction » et a même valeur et même signe pour toutes les substances réagissantes *). C'est pour cette raison que ξ_j est pris comme paramètre interne du système et est appelé *rendement de la réaction j*.

La variation du nombre de particules de l'espèce i pour toutes les réactions dans un système fermé est égale à $dN_i = \sum_{j=1}^{r} d_j N_i = \sum_{j=1}^{r} \nu_{ij} d\xi_j$. C'est pourquoi, en l'absence de processus de transfert et à volume constant du système l'équation fondamentale (13.3) prend la forme suivante:

$$T\,dS = -\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{r} \mu_i \nu_{ij}\, d\xi_j \tag{14.4}$$

ou encore

$$T\,dS = \sum_{j=1}^{r} A_j d\xi_j, \tag{14.5}$$

avec

$$A_j = -\sum_{i=1}^{n} \mu_i \nu_{ij} \tag{14.6}$$

qui est l'affinité chimique de la réaction j ($j = 1, 2, \ldots, r$). Suivant les formules (14.5) et (14.2), la production d'entropie σ dans le cas considéré des réactions chimiques se déroulant dans un système homogène à plusieurs composants est égale à **)

$$\sigma = \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r} I_j A_j. \tag{14.7}$$

Dans le cas d'une réaction distincte dans un système fermé on a

$$\sigma = IA/T.$$

Pour une réaction se déroulant au voisinage de l'état d'équilibre suivant la loi linéaire (13.8) on a $I = LA/T$ ou

$$\frac{d\xi}{dt} = L\frac{A}{T}. \tag{14.8}$$

*) Par exemple, dans la réaction $2A + 3B = 4C$ les coefficients sont $\nu_A = -2$, $\nu_B = -3$, $\nu_C = +4$, par conséquent,

$$d\xi = dN_i/\nu_i = -dN_A/2 = -dN_B/3 = dN_C/4,$$

$$\xi = -[N_A(t) - N_A^0]/2 = -[N_B(t) - N_B^0]/3 = [N_C(t) - N_C^0]/4.$$

**) Dans l'équation (14.5), S est la densité volumique d'entropie qui est liée à la densité massique s par la relation $S = \rho s$, où ρ est la densité du milieu.

A l'équilibre, l'affinité chimique $A = -\sum_{i=1}^{n} \mu_i \nu_i$ est nulle et au voisinage de l'équilibre elle se détermine par la valeur du paramètre ξ qui caractérise le rendement de la réaction. En développant A en série au voisinage du point $\underset{\sim}{\xi}$ d'équilibre et en ne gardant que le premier terme, on obtient

$$A = \frac{\partial A}{\partial \underset{\sim}{\xi}} (\xi - \underset{\sim}{\xi}).$$

et

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{L}{T} \frac{\partial A}{\partial \underset{\sim}{\xi}} (\xi - \underset{\sim}{\xi}), \tag{14.9}$$

où la dérivée partielle est prise pour des conditions correspondantes d'établissement de l'équilibre ($T = \mathrm{C^{te}}$, $p = \mathrm{C^{te}}$, etc.) et est affectée du signe négatif (A diminue lorsque ξ augmente). En introduisant le temps de relaxation

$$\tau = -\frac{T}{L\,(\partial A/\partial \underset{\sim}{\xi})}, \tag{14.10}$$

on tire de l'équation (13.20) l'expression suivante

$$\xi = \underset{\sim}{\xi} + ce^{-t/\tau}, \tag{14.11}$$

qui montre qu'au voisinage de l'état d'équilibre la réaction peut être considérée comme un processus de relaxation dans lequel la variable ξ tend vers sa valeur d'équilibre suivant une loi exponentielle.

Dans le cas de plusieurs réactions le système se caractérise par un spectre de temps de relaxation.

Ce résultat montre qu'en thermodynamique des processus irréversibles les réactions chimiques sont étroitement liées à des processus dus à la relaxation des paramètres internes du système. Par exemple, la relaxation en volume d'un système à température et à pression constantes se détermine par l'expression

$$V - V_0 = ce^{-t/\tau}, \tag{14.12}$$

où V_0 est la valeur du volume à l'équilibre ; c, une constante (la valeur initiale de la différence $V - V_0$). Une même expression détermine la relaxation de température à pression et à volume constants et la relaxation de pression à température et à volume constants (v. problème 14.1). La relation (14.12) montre comment le temps de relaxation τ peut se déterminer expérimentalement.

Passons maintenant à l'étude des phénomènes liés aux processus de transport (d'énergie, de masse, de charge électrique, etc.).

§ 68. Phénomènes thermo-électriques

Trois effets thermo-électriques dans les corps isotropes sont expérimentalement connus.

1. *Effet Seebeck.* — A contact de deux conducteurs de nature différente, présentant une différence de température dT, il se crée une f.é.m. $\mathcal{E} = \alpha dT$ (où α est le coefficient de force thermo-électromotrice). Cela signifie que si l'on compose un circuit électrique fermé, constitué de deux conducteurs différents, et qu'on maintient les endroits de contact à des températures différentes, ce circuit sera le siège d'une f.é.m. *) et sera donc parcouru par un courant électrique.

2. *Effet Peltier.* — Lorsqu'un système thermiquement homogène est parcouru par un courant électrique, il se produit à l'endroit de contact entre deux conducteurs différents un dégagement ou une absorption de chaleur (*chaleur de Peltier*), proportionnelle à l'intensité de courant.

3. *Effet Thomson.* — Lorsqu'un système thermiquement inhomogène est parcouru par un courant électrique, il se produit un dégagement, en plus de la chaleur Joule, d'une quantité supplémentaire de chaleur (*chaleur Thomson*), proportionnelle au gradient de température et à l'intensité de courant.

Le problème consiste à développer la théorie de ces phénomènes sur la base de la thermodynamique des processus irréversibles. De même que nous l'avons fait dans le cas de la conductibilité thermique, cherchons à cet effet l'accroissement local σ d'entropie dans un conducteur inhomogène parcouru par un courant électrique et présentant un gradient de température. Partons des équations (13.3) à (13.9).

Soit $\mathbf{j}$ la densité du courant électrique transporté par les charges $-e$ ($e > 0$) sous l'effet d'un champ électrique $\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi$ (où φ est le potentiel électrique). La variation du volume de la partie isolée du métal due au passage du courant sera négligée.

En présence de champ électrique, l'état d'équilibre s'établit dans le cas de l'égalité des potentiels électrochimiques $\bar{\mu} = \mu - e\varphi$ et non des potentiels chimiques μ.

Si μ est rapporté à une mole de particules chargées en mouvement, dN déterminera le nombre de moles de ces particules contenues dans le volume donné du métal et l'équation (13.3) prendra la forme

$$T\, dS = dU - (\mu - F\varphi)\, dN, \tag{14.13}$$

---

*) Dans un circuit constitué de deux métaux supraconducteurs dont les soudures sont maintenues à des températures différentes, la force thermo-électromotrice n'apparaît pas.

où $F = eN_A$ est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons, connue sous le nom de constante de Faraday et égale à 96 500 C/mole (où N_A est la constante d'Avogadro), si bien que $\mu/F = \mu/(eN_A) = \xi/e$ (où $\xi = \mu/N_A$ est le potentiel chimique ramené à 1 électron) *). De l'équation (13.13) on tire

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial t} - \frac{1}{T}(\mu - F\varphi)\frac{\partial N}{\partial t}. \tag{14.14}$$

Cherchons la dérivée $\partial N/\partial t$ à partir de la loi de conservation de la charge, et la dérivée $\partial U/\partial t$ à partir de la loi de conservation de l'énergie. En les portant dans la formule (14.14), on trouve l'expression pour σ.

Le nombre de porteurs de charge dans 1 g de métal est égal à $N_A N$, où N est le nombre de moles de charges en mouvement dans 1 g. Si ρ est la densité électronique massique (c'est-à-dire la masse des électrons dans 1 cm³ de métal), alors la charge par unité de volume est égale à $-\rho N_A N e$ et, en vertu de la loi de conservation de la charge, on a

$$-\frac{\partial}{\partial t}(-\rho N_A N e) = \operatorname{div} \mathbf{j},$$

d'où

$$\rho\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{1}{F}\operatorname{div} \mathbf{j}. \tag{14.15}$$

Lors du passage du courant, chaque unité de volume perd de l'énergie par suite du flux de chaleur $\mathbf{I}$ (cette perte est égale à $-\operatorname{div} \mathbf{I}$), mais par unité de temps elle reçoit premièrement, une énergie électrique $(\mathbf{j}, \mathbf{E})$ et, deuxièmement, une énergie potentielle supplémentaire $\frac{\partial}{\partial t}(-\rho N_A N e)\varphi = -\varphi \operatorname{div} \mathbf{j}$ par suite de la croissance de la charge par unité de volume. Ainsi, l'application de la loi de conservation de l'énergie donne

$$\rho\frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{I} + (\mathbf{j}, \mathbf{E}) - \varphi \operatorname{div} \mathbf{j}. \tag{14.16}$$

Si l'on reporte les formules (14.15) et (14.16) dans l'expression (14.14), on obtient

$$\rho\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div}\frac{1}{T}\left[\mathbf{I} + \frac{\xi}{e}\mathbf{j}\right] = \\ = \frac{1}{T}\left\{\left(\mathbf{I}, -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T\right) + \left(\mathbf{j}, \mathbf{E} + T\operatorname{grad}\frac{\xi}{eT}\right)\right\}. \tag{14.17}$$

*) La grandeur $-\operatorname{grad} \xi/e$ est l'intensité du champ d'équilibre (de contact) dû à l'inhomogénéité du conducteur, mais non lié au passage du courant [v. (14.23)].

Cette équation montre que la variation d'entropie en un endroit donné peut se produire tant par suite de l'apport d'entropie de la part de l'extérieur que par suite des processus irréversibles se déroulant à l'intérieur d'un volume donné. Ecrivons cette équation sous la forme suivante:

$$\rho \frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I}_s = \sigma, \tag{14.18}$$

où $\mathbf{I}_s = \frac{1}{T} [\mathbf{I} + \xi \mathbf{j}/e]$ est la densité du flux d'entropie;

$$\sigma = \frac{1}{T} \left\{ \left(\mathbf{I}, \ -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T \right) + \left(\mathbf{j}, \ \mathbf{E} + T \operatorname{grad} \frac{\xi}{Te} \right) \right\} \tag{14.19}$$

est l'accroissement local de l'entropie par unité de temps.

Conformément à la définition des forces d'après Onsager

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_i I_i I_{s_i},$$

l'expression (14.19) est une fonction linéaire des flux $\mathbf{I}$ et $\mathbf{j}$. Quant aux flux eux-mêmes, ils sont, en vertu de la loi linéaire (13.5), des fonctions linéaires de leurs coefficients dans la formule (14.19):

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= -L_{11} \frac{1}{T} \operatorname{grad} T + L_{12} \left(\mathbf{E} + T \operatorname{grad} \frac{\xi}{eT} \right), \\ \mathbf{j} &= -L_{21} \frac{1}{T} \operatorname{grad} T + L_{22} \left(\mathbf{E} + T \operatorname{grad} \frac{\xi}{eT} \right). \end{aligned} \tag{14.20}$$

Suivant la formule (13.9)

$$L_{12} = L_{21}. \tag{14.21}$$

La résolution des équations (14.20) par rapport à $\mathbf{I}$ et $\mathbf{E}$ donne

$$\mathbf{I} = -\varkappa \operatorname{grad} T - \Pi \mathbf{j}, \tag{14.22}$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma} \mathbf{j} - \alpha \operatorname{grad} T - \operatorname{grad} \frac{\xi}{e}, \tag{14.23}$$

où les coefficients $\varkappa$, Π, α, $1/\sigma$ s'expriment moyennant L_{11}, L_{12}, L_{21}, L_{22} et ont un sens facile à établir par l'analyse des formules (14.22) et (14.23).

En effet, lorsque le courant dans le conducteur est nul, la relation (14.22) donne

$$\mathbf{I} = -\varkappa \operatorname{grad} T,$$

où $\varkappa$ est la conductibilité thermique; lorsque le gradient de température dans un conducteur homogène est nul, la relation (14.23) donne

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E},$$

où σ est la conductivité électrique.

Si la densité de courant dans le conducteur $\mathbf{j} = 0$, la formule (14.23) montre que dans un tel conducteur il existe un champ électrique $\mathbf{E}$ dû au grad T et au grad ξ :

$$\mathbf{E} = -\alpha \operatorname{grad} T - \operatorname{grad} \xi/e,$$

où α est la *force thermo-électromotrice*. Si grad $T = 0$, alors [v. (14.22)] le flux de chaleur $\mathbf{I} \neq 0$ et est égal à $\Pi \mathbf{j}$. Ce flux est dû au transport de la charge. La grandeur Π est appelée *coefficient de Peltier*.

A partir de l'expression (14.21) on établit la relation suivante entre les coefficients Π et α :

$$\Pi = \alpha T. \qquad (14.24)$$

Cette relation appelée *deuxième relation de Thomson*, a été obtenue pour la première fois par Thomson mais par une voie tout à fait différente. Dans un cas particulier elle exprime le principe d'Onsager.

L'expression (14.19) donnant la production d'entropie permet de conclure que dans les processus irréversibles les forces thermodynamiques au sens d'Onsager sont égales à :

a) pour la conductivité thermique

$$\mathbf{x} = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T;$$

b) pour le passage d'un courant électrique

$$\mathbf{x} = \mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi;$$

c) pour la diffusion

$$\mathbf{x} = -T \operatorname{grad} \frac{\mu}{T}$$

(notons que dans ce cas le flux électrique $\mathbf{I}_e = -\mathbf{j}$).

Etudions maintenant les phénomènes thermo-électriques en appliquant les équations obtenues.

Envisageons un circuit électrique ouvert contenant deux conducteurs différents, portés à des températures différentes. Suivant la formule (14.23) il se crée entre ces conducteurs, en plus de la différence de potentiel de contact, encore une force thermo-électromotrice dont la valeur dépend de la nature physique des conducteurs (α) et de leur température :

$$\varphi_{T_2} - \varphi_{T_1} = \int_1^2 \alpha \, dT.$$

Si un tel circuit est fermé et les températures des soudures aux différents endroits sont T_1 et T_2, il devient le siège d'une force ther-

mo-électromotrice

$$\mathscr{E}=\oint (\mathbf{E}^{\text{ext}},\ d\mathbf{l})=\oint \alpha\, dT=\int_1^2 \alpha_2\, dT+\int_2^1 \alpha_1\, dT=\int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2-\alpha_1)\, dT,$$

où $\mathbf{E}^{\text{ext}}$ est l'intensité du champ extérieur, et si la différence $\alpha_2-\alpha_1$ est petite,

$$\mathscr{E}=\int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2-\alpha_1)\, dT \approx (\alpha_2-\alpha_1)(T_2-T_1),$$

où T_1 est la température de la soudure froide et T_2, la température de la soudure chaude.

Par conséquent, *une force thermo-électromotrice ne peut prendre naissance dans un circuit fermé que dans le cas des métaux différents dont les soudures sont maintenues à des températures différentes.*

L'apparition de la force thermo-électromotrice est due à une redistribution des porteurs de courant sous l'effet du gradient de température.

Considérons un système thermiquement homogène de conducteurs parcourus par un courant électrique de densité j. D'après la formule (14.22), lorsque les conducteurs *1* et *2* sont différents (chacun de 1 cm^2 de section), une énergie $\Pi_1 j$ arrive en 1 s vers le point de soudure dans le sens du courant par le premier conducteur et une énergie $\Pi_2 j$ s'en va en 1 s par le deuxième conducteur. Cela signifie qu'une énergie $(\Pi_2-\Pi_1)\, j$ se dégage sous forme de chaleur (chaleur de Peltier) à l'endroit de soudure de tels conducteurs. C'est l'*effet Peltier.* On voit que la chaleur Peltier est proportionnelle à l'intensité de courant, ce qui s'accorde avec l'expérience.

Prenons maintenant un système thermiquement inhomogène parcouru par un courant et cherchons la variation d'énergie $\rho\partial U/\partial t$ par unité de temps et par unité de volume d'un tel système chimiquement homogène. En introduisant dans l'équation (14.6) les valeurs de $\mathbf{I}$ et $\mathbf{E}$ données par (14.22) et (14.23), on obtient pour le cas d'un courant constant ou lentement variable (lorsque div $\mathbf{j}=0$)

$$\rho\,\frac{\partial U}{\partial t}=\operatorname{div}(\varkappa \operatorname{grad} T)+\frac{j^2}{\sigma}+\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}-\alpha\right)(\mathbf{j},\ \operatorname{grad} T). \qquad (14.25)$$

Cette expression montre que la variation d'énergie d'un système thermiquement inhomogène est due à la conductibilité thermique div ($\varkappa$ grad T), au dégagement de chaleur Joule j^2/σ et à l'action conjuguée de la conductibilité thermique et de la conductibilité électrique $(\partial\Pi/T-\alpha)$ (j grad T).

La quantité de chaleur supplémentaire dégagée dans le conducteur par suite de son inhomogénéité de température est appelée *chaleur Thomson*, et l'effet lui-même porte le nom d'*effet Thomson.* Phéno-

ménologiquement cette chaleur a pour valeur

$$q_T = \tau\,(\mathbf{j}, \operatorname{grad} T),$$

où τ est le *coefficient de Thomson.* Comme il résulte de (14.25)

$$\tau = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha. \tag{14.26}$$

Cette relation est appelée *première relation de Thomson.* La chaleur Thomson peut être positive ou négative selon le signe de (j, grad T). L'inversion seulement de j ou seulement de grad T entraîne l'inversion du signe de q_T. C'est pour cette raison que l'effet Thomson est parfois dit *réversible.* On doit pourtant garder en vue que cette « réversibilité » n'a rien de commun avec la notion de réversibilité introduite en vertu du second principe de la thermodynamique. Dans ce sens thermodynamique de la réversibilité et de l'irréversibilité, l'effet Thomson est *irréversible* parce qu'il constitue une partie du processus indissolublement lié aux phénomènes irréversibles que sont la conductibilité thermique et le dégagement de chaleur.

§ 69. Effets thermomécanique et mécanocalorifique

Tout comme l'effet thermo-électrique Seebeck, l'effet thermomécanique se manifeste par l'apparition d'une différence de pression $\mathrm{d}p = p_2 - p_1$ entre deux réservoirs remplis de liquide et reliés l'un à l'autre par un capillaire lorsqu'ils sont maintenus à une différence de température $\mathrm{d}T = T_2 - T_1$. Dans le cas où les réservoirs sont séparés l'un de l'autre par une paroi poreuse, cet effet est appelé *thermo-osmose.*

Le phénomène inverse de l'effet thermomécanique, c'est-à-dire l'apparition d'une différence de température par suite d'une différence de pression dans les réservoirs est appelée *effet mécanocalorifique.*

Passons à l'étude de la théorie de ces deux phénomènes irréversibles. Soient deux récipients *1* et *2* maintenus à des températures constantes T et $T + \mathrm{d}T$. Désignons par $\mathbf{I}_1$ le flux d'énergie entre les récipients et par $\mathbf{I}_2$ le flux de matière possible. Suivant la formule (14.19) les forces correspondant à ces flux ont pour valeur

$$\mathbf{X}_1 = -\frac{1}{T}\operatorname{grad} T,\quad \mathbf{X}_2 = -T\operatorname{grad}\frac{\mu}{T}. \tag{14.27}$$

D'après la loi linéaire on a

$$\mathbf{I}_1 = L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2,\quad \mathbf{I}_2 = L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2. \tag{14.28}$$

A l'état stationnaire, le flux $\mathbf{I}_2$ est nul tandis que le flux $\mathbf{I}_1$ conserve sa valeur constante. En tenant compte de ce fait, on tire

des formules (14.27) et (14.28)

$$-L_{22}X_2 = L_{21}X_1, \quad L_{22}T \text{ grad } \frac{\mu}{T} = -\frac{L_{21}}{T} \text{ grad } T$$

et

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_{21}}{L_{22}}\frac{dT}{T^2}. \tag{14.29}$$

Pour un liquide à un seul composant on a

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{d\mu}{T} \ast \frac{-\mu}{T^2}\, dT =$$

$$= \frac{-S\, dT + V\, dp}{T} - \frac{\mu}{T^2}\, dT = \frac{V}{T}\, dp - \frac{H}{T^2}\, dT, \tag{14.30}$$

où V et H sont le volume et l'enthalpie d'une mole de liquide.

En reportant la formule (14.30) dans (14.29), on obtient

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H - L_{21}/L_{22}}{VT},$$

ou encore, en faisant usage de la relation de réciprocité d'Onsager-Casimir ($L_{12} = L_{21}$),

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{L_{12}/L_{22} - H}{VT}. \tag{14.31}$$

Cette expression montre que l'effet thermomécanique ne se manifeste que dans le cas où l'enthalpie molaire du liquide n'est pas égale à la fraction L_{12}/L_{22}. Pour mettre en évidence le sens de cette fraction, considérons deux récipients portés à une même température (à condition que la force $X_1 = 0$). L'équation (14.28) donne pour ce cas

$$I_1 = I_2 L_{12}/L_{22}, \tag{14.32}$$

c'est-à-dire que la fraction $L_{12}/L_{22} \equiv U^*$ est l'*énergie de transfert* (l'énergie transportée par unité de masse du récipient *1* dans le récipient *2* lors d'une transformation isotherme).

Lors d'un tel transfert d énergie la température T et la pression p dans le récipient *1* sont maintenues constantes grâce à l'absorption de la chaleur Q^* de la part d'une source de chaleur extérieure et à l'accomplissement de travail. La variation de l'énergie interne du liquide dans le récipient *1* due à la sortie d'une mole de liquide est donc, en vertu du premier principe de la thermodynamique, égale à $-U = Q^* - U^* + pV$, d'où

$$Q^* = U^* - H. \tag{14.33}$$

La quantité de chaleur $Q^* = U^* - H$ absorbée dans le récipient *1* par une mole de liquide transporté du récipient *1* dans le récipient *2* à température et à différence de pression constantes est

appelée *chaleur de transfert*. Ainsi,

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{Q^*}{VT} \qquad (14.34)$$

et donc, lorsque la valeur de Q^* est positive, une pression plus élevée s'établit à l'état stationnaire là où la température est plus basse.

A titre d'exemple concret d'application de l'équation (14.34), examinons l'effet Knudsen pour un état stationnaire des gaz parfaits raréfiés, contenus dans deux récipients portés à des températures différentes et reliés par un petit orifice. En appliquant la théorie cinétique il est facile d'établir que l'énergie de transfert par mole de gaz est égale à (v. problème 14.3)

$$U^* = 2RT, \qquad (14.35)$$

et l'enthalpie molaire à $H = U + pV = {}^3/_2\, RT + RT = {}^5/_2\, RT$. Cela signifie que la chaleur de transfert

$$Q^* = U^* - H = -\,{}^1/_2\, RT \qquad (14.36)$$

a une valeur négative.

En reportant l'expression (14.36) dans (14.34), on obtient la *relation* dite *de Knudsen*

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{2V} = \frac{p_1}{2T}, \quad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{1}{2}\,\frac{T_2 - T_1}{T_1},$$

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{1}{2}\,\frac{T_2 - T_1}{T_1} \approx \sqrt{1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

et

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}, \qquad (14.37)$$

c'est-à-dire que lorsque deux récipients contenant des gaz parfaits extrêmement raréfiés (le libre parcours moyen des molécules étant supérieur aux dimensions du récipient) sont reliés l'un à l'autre par un tube capillaire et maintenus à des températures différentes, la pression sera plus grande dans celui des récipients qui est plus chaud.

Dans le cas ordinaire d'un gaz parfait, c'est-à-dire lorsque l'orifice reliant les récipients est si grand que le gaz passe par un flux macroscopique, l'énergie de transfert U^* comprend en plus de l'énergie interne U encore le travail pV, si bien que

$$U^* = U + pV \equiv H, \; Q^* = U^* - H = 0, \; dp/d\tau = 0, \; p_1 = p_2$$

PROBLÈMES

14.1. Trouver la forme différentielle de l'équation d'état dynamique d'un système homogène et, en l'utilisant, établir les expressions pour la relaxation de volume, de température et de pression pour ce système.

14.2. Exprimer les coefficients de Peltier, de Thomson et de force thermoélectromotrice par l'intermédiaire du flux d'entropie dû au déplacement des particules chargées.

14.3. Calculer l'énergie moyenne U^* transportée par une mole de gaz de Knudsen lors de son passage à travers un petit orifice reliant deux réservoirs remplis de ce gaz.

14.4. Montrer que lorsque l'état stationnaire s'établit dans deux récipients remplis de gaz de Knudsen et reliés l'un à l'autre par un capillaire, l'entropie des gaz diminue.

14.5. La thermodynamique des processus irréversibles est-elle applicable aux organismes vivants?

Chapitre 1

1.1. Du deuxième postulat de la thermodynamique il résulte que si deux sous-systèmes, définis respectivement par les paramètres a_1, T_1 et a_2, T_2, sont en équilibre thermique, les énergies internes de ces sous-systèmes sont $U_1 = U_1(a_1, T_1)$, $U_2 = U_2(a_2, T_2)$ et puisque $T_1 = T_2$, il vient

$$T_1(a_1, U_1) = T_2(a_2, U_2). \tag{1}$$

L'unicité de la distribution de l'énergie du système entre ses parties, résultant de l'expérience, conduit à ce que pour a_1, a_2, U_2 connus l'équation (1) ne possède qu'une seule solution pour U_1. Cela signifie que $T_1(a_1, U_1)$ est une fonction monotone de U_1.

Du fait que les énergies des parties d'un système augmentent en même temps que son énergie totale il ressort que T_1, T_2, T_3, etc., sont à la fois soit des fonctions monotones croissantes, soit des fonctions monotones décroissantes respectivement de U_1, U_2, U_3, etc. Par une simple transformation on peut les rendre monotones croissantes et choisir les fonctions de température $T = T(a, U)$ de telle sorte que T croisse lorsque U augmente. Pour un tel choix des fonctions de température la dérivée $(\partial U/\partial T)$ est positive pour tous les corps.

1.2. L'état d'un système est défini par la température T et les paramètres externes $a_1, \ldots, a_n$. L'expression du travail élémentaire

$$\delta W = \sum_i A_i \, da_i$$

ne fait pas intervenir la différentielle de la température [c'est-à-dire que le coefficient devant dT dans la formule (1) est nul]. Si l'expression (1) était la différentielle totale d'une fonction d'état quelconque du système, on aurait

$$\frac{\partial A_i}{\partial T} = \frac{\partial 0}{\partial a_i} = 0,$$

ce qui signifierait l'indépendance des forces généralisées (de la pression, par exemple) de la température et serait en contradiction avec le postulat de la thermodynamique sur l'existence de l'équation d'état $A = A(a_1, \ldots, a_n; T)$.

1.3. Le travail élémentaire effectué contre les forces de pression est $\delta W = p\, dV$. A $p = C^{te}$, le travail $W = p(V_2 - V_1)$, où V_1 et V_2 sont les volumes molaires de l'eau et de la vapeur respectivement. Puisque $V_2 \gg V_1$, on a

$$W = pV_2 = pRT/p = RT = 3125{,}7 \text{ J}.$$

La chaleur de vaporisation d'une mole d'eau a pour valeur

$$Q = \lambda m = 2258 \cdot 18 \text{ J} = 40624 \text{ J},$$

où λ est la chaleur de formation de la vapeur, égale à 2258 J/g pour l'eau. La différence $Q - W$, très supérieure à W, est dépensée pour accomplir le travail contre les forces de cohésion entre les molécules du liquide lors de sa vaporisation.

1.4. La variation de l'aimantation J en fonction de l'intensité H du champ magnétique d'un ferromagnétique est représentée en coordonnées H, J par le cycle d'hystérésis (fig. 48). Le travail élémentaire d'aimantation égal à

$$\delta W = -H\,dJ$$

s'exprime dans ce diagramme par l'aire de la surface hachurée. Le travail par cycle de renversement d'aimantation du noyau de solénoïde est évidemment égal à

$$W = -\oint H\,dJ = -S,$$

c'est-à-dire à l'aire (affectée du signe moins) de la surface du cycle d'hystérésis en coordonnées H et J.

Fig. 48

1.5. En thermodynamique, le travail est considéré (dans la littérature russe) comme positif quand il est exercé par le système sur les corps extérieurs. Aussi, le travail effectué par les sources extérieures pour la création du champ électrique dans le diélectrique et le travail exercé dans ce cas par le diélectrique sont-ils de signes contraires.

Cherchons le travail élémentaire accompli par le diélectrique isotrope dans le cas où son déplacement électrique varie de dD. Envisageons un diélectrique de permittivité ε placé entre les armatures d'un condensateur plan, ayant une surface S et distantes l'une de l'autre de l. Si les armatures du condensateur portent une charge de densité $\pm\sigma$, le déplacement électrique D et l'intensité E du champ électrique dans le diélectrique sont égaux respectivement à $D = 4\pi\sigma$, $E = 4\pi\sigma/\varepsilon$ et la différence de potentiel entre les armatures $\varphi_2 - \varphi_1 = El = 4\pi\sigma l/\varepsilon$. Lorsqu'une charge de est transportée d'une armature sur l'autre, les forces extérieures effectuent le travail $(\varphi_2 - \varphi_1)\,de = El\,de$, si bien que le travail du diélectrique est égal à

$$\delta W_1 = -El\,de$$

ou encore à

$$\delta W_1 = -ElS\,d\,[D/(4\pi)] = -V/(4\pi)\,E\,dD,$$

puisque $de = d\,(S\sigma)$ et Sl est le volume du diélectrique. Ainsi, le travail élémentaire de polarisation rapporté à l'unité de volume du diélectrique isotrope sera $\delta W = [-1/(4\pi)]\,E\,dD$ ou encore, étant donné que $D = E + 4\pi P$,

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi} E\,dE - E\,dP = -d\left(\frac{E^2}{8\pi}\right) - E\,dP.$$

Le premier terme de cette expression traduit le travail d'excitation du champ électrique [$E^2/(8\pi)$ est la densité d'énergie du champ électrique dans le vide] ; le second terme exprime le travail de polarisation proprement dite par unité de volume du diélectrique isotrope : $\delta W_p = -E\,dP$.

1.6. L'équation de l'onde de fréquence ν se propageant à la vitesse v le long de la corde suivant l'axe des X (fig. 49) est de la forme

$$y = a \cos \omega\, (t - x/v),$$

où a est l'amplitude de l'onde.

La force qui effectue le travail est la tension T de la corde, qui peut être considérée dans le cas d'oscillations de faible amplitude comme constante tant

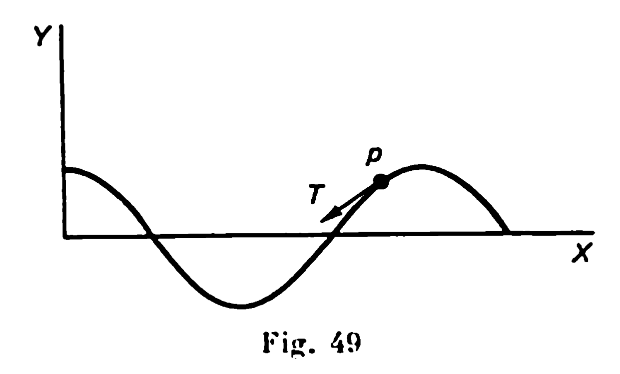


Fig. 49

dans le temps que le long de la corde. La partie de gauche de la corde exerce sur la partie de droite la force T appliquée au point P et orientée suivant la direction continuellement variable de la tangente.

Les oscillations étant transversales, le déplacement du point P pendant le temps dt est égal à $dy = \frac{\partial y}{\partial t}\, dt$ et le travail effectué pendant ce même temps s'exprime par

$$\delta W = T\, dy \cos (T,\ y) = -T\, dy \sin (T,\ x).$$

Dans le cas de faibles oscillations $\sin (T, x) \approx \operatorname{tg} (T, x) = \partial y/\partial x$, si bien que

$$\delta W = -T \frac{\partial y}{\partial x}\, dy = -T \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t}\, dt.$$

Le travail par période τ est égal à

$$W = -T \int_0^{\tau} \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t}\, dt = \frac{Ta^2\omega^2}{v} \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2 \omega \left(t - \frac{x}{v}\right) dt = \frac{\pi T a^2 \omega}{v}.$$

Ce travail est positif parce que les ondes se propagent de gauche à droite et la partie de gauche de la corde cède à la partie de droite une énergie $\pi T^2 a\omega/v$ par période. La propagation des ondes le long de la corde s'accompagne d'une propagation simultanée de l'énergie de telle sorte que l'énergie par longueur d'onde est égale à $\pi T a^2\omega/v$. Pour les oscillations qui se propagent de droite à gauche le travail est négatif parce que dans ce cas $y = a \cos \omega\, (t + x/v)$ et l'énergie est fournie par la partie de droite à la partie de gauche.

1.7. Le deuxième postulat de la thermodynamique conduit à l'existence de l'équation d'état $A = A\,(T,\ a)$ d'où on tire

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T da + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a dT.$$

Pour $dA = 0$ on obtient

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A = -1.$$

Dans le cas où $A = p$ et $a = V$ on a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1.$$

1.8. Par définition, les coefficients thermiques ont pour expressions respectives

$$\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

d'où

$$\frac{\alpha}{\beta\gamma} = -p_0\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V.$$

En tenant compte de l'identité établie au problème 1.7

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1,$$

on obtient la relation suivante entre les coefficients thermiques

$$\alpha = p_0\beta\gamma.$$

1.9. L'équation de Van der Waals $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ peut s'écrire sous la forme

$$V^3 - (RT/p + b)\,V^2 + aV/p - ab/p = 0.$$

Il est évident que lorsque la température T est donnée, à une seule valeur de p correspondent trois valeurs de V, de sorte que dans le graphique en coordonnées V et p (fig. 50) la droite parallèle à l'axe d'abscisses (isobare) coupe en général l'isotherme en trois points. Pour une haute température, deux racines sont imaginaires et à chaque valeur de la pression ne correspond qu'une seule valeur du volume. A une température plus basse, à une valeur déterminée de la pression peuvent correspondre trois valeurs réelles du volume désignées à la figure 50 par les points α, β et γ. Seules les valeurs extrêmes α et γ peuvent être obtenues dans la nature. L'état β étant absolument instable, il est impossible à réaliser, car à l'état stable la pression à température constante diminue lorsque le volume augmente (v. § 28). Le point α correspond à l'état liquide, et le point γ, à l'état gazeux de la substance donnée. De ces deux états le plus stable est l'état correspondant au point α. Comme le montre l'expérience, lorsque le gaz subit une compression, l'état sur l'isotherme atteint un point déterminé C et au cours de la compression isotherme ultérieure ne dépasse pas la position C le long de la courbe théorique. Le gaz se comprime et en même temps il s'établit un équilibre entre l'état C gazeux et l'état A liquide ayant même température et même pression. Ces deux états continuent à coexister jusqu'à l'instant où tout le gaz se transforme en liquide.

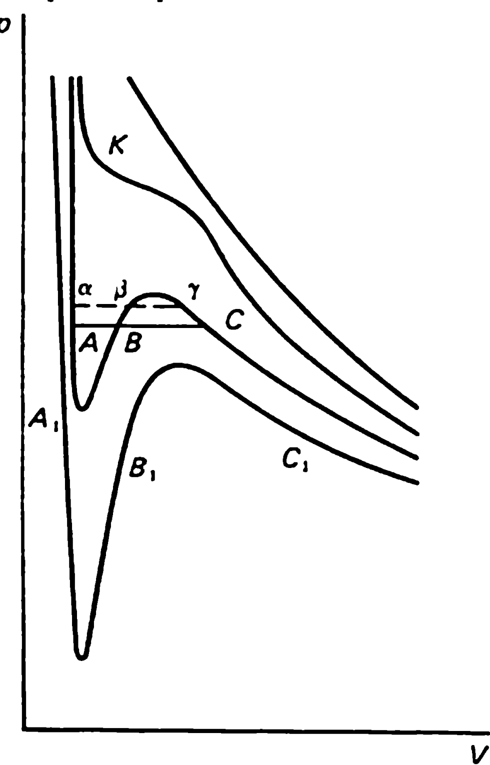


Fig. 50

A la question de savoir comment tracer une droite CBA correspondant à la marche réelle du phénomène au lieu de la partie correspondante de la courbe théorique, on peut répondre en appliquant la règle de Maxwell (qui est facile à établir sur la base du second principe de la thermodynamique): les surfaces limitées par la courbe de Van der Waals et la droite CBA d'en haut et d'en bas de cette droite doivent être égales.

Lorsque la température s'élève, la différence entre les volumes V_C et V_A diminue, le tronçon ABC devient de plus en plus petit et à une certaine température les points A, B et C se confondent, de sorte que l'isobare ne coupe une telle isotherme qu'en un seul point. Ce point est donc un point d'inflexion de l'isotherme dont la tangente est parallèle à l'axe d'abscisses. Ce point dit *critique* détermine l'état critique de la substance, lequel est défini par une température critique T_c, un volume critique V_c et une pression critique p_c. Au point de vue macroscopique, le système représente en cet état une seule phase.

Puisque les coordonnées du point critique satisfont à l'équation de Van der Waals $(p + a/V^2)(V - b) = RT$ aux équations $(\partial p/\partial V)_T = 0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$, les paramètres critiques p_c, V_c, T_c se déterminent par la résolution conjointe du système de ces équations et ont pour valeur

$$V_c = 3b, \quad p_c = a/(27b^2), \quad T_c = 8a/(27Rb).$$

Ces paramètres peuvent également être déterminés en partant du fait qu'à l'état critique l'équation de Van der Waals possède trois racines égales et doit donc être de la forme $(V - V_c)^3 = 0$, ou $V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2V - V_c^3 = 0$. Le rapprochement entre cette équation et l'équation de Van der Waals au point critique

$$V^3 - \left(\frac{RT_c}{p_c} + b\right)V^2 + \frac{a}{p_c}V - \frac{ab}{p_c} = 0$$

donne

$$3V_c = RT_c/p_c + b, \quad 3V_c^2 = a/p_c, \quad V_c^3 = ab/p_c,$$

d'où on tire les formules (1).

Le coefficient critique $s = RT_c/(p_cV_c)$ pour l'équation de Van der Waals est ainsi égal à $s = 8/3 = 2{,}67$, c'est-à-dire qu'il a la même valeur pour toutes les substances (indépendante de a et b). En réalité, les valeurs de s sont différentes pour les divers gaz et sont toujours supérieures à 2,67 et égales en moyenne à $s \approx 3{,}7$.

1.10. Pour un gaz dont l'état se définit par la première équation de Dieterici

$$p\,(V - b) = RT \exp\,[-a/(RTV)], \tag{1}$$

les paramètres critiques p_c, V_c, T_c peuvent être déterminés en résolvant cette équation conjointement avec les équations $(\partial p/\partial V)_T = 0$, $(\partial^2/\partial V^2)_T = 0$. En dérivant l'équation (1) deux fois par rapport à V, à T constante, et en annulant ces dérivées, on obtient un système d'équations

$$p_c\,(V_c - b) = RT_c \exp -[a/(RT_c/V_c)],$$

$$p_c = \frac{a}{V_c^2} \exp -[a/(RT_cV_c)],$$

$$0 = a/(RT_cV_c) - 2,$$

d'où

$$p_c = a/(4e^2b^2), \quad V_c = 2b, \quad T_c = a/(4Rb).$$

Le coefficient critique a pour valeur

$$s = RT_c/(p_cV_c) = e^2/2 = 3{,}695,$$

ce qui est en bon accord avec les données expérimentales pour de nombreuses substances dont la valeur de s est comprise entre 3,5 et 3,95. Le coefficient critique obtenu pour l'équation de Van der Waals est égal à 2,67.

Pour de grands volumes V, l'équation de Dieterici se transforme directement en équation de Van der Waals. En effet, si l'on développe $\exp[-a/(RTV)]$ en série suivant la quantité $a/(RTV)$, qui est petite lorsque le volume V est grand, et si l'on néglige les termes au-delà du deuxième, on obtient à partir de l'équation de Dieterici

$$p(V-b) = RT[1 - a/(RTV)], \quad \text{ou} \quad p(V-b) = RT - a/V.$$

Lorsque les volumes sont grandes, les valeurs de a/V et b/V sont petites, si bien que $\frac{a}{V} \approx \frac{a}{V}\left(1 - \frac{b}{V}\right)$. Il vient donc

$$(p + a/V^2)(V-b) = RT.$$

1.11. Les paramètres critiques p_c, V_c, T_c pour une substance dont l'équation d'état est la seconde équation de Dieterici

$$(p + a/V^{5/3})(V-b) = RT$$

peuvent être déterminés en résolvant cette équation conjointement avec les équations $(\partial p/\partial V)_T = 0$, $(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$. On obtient

$$p_c = a/[4(4b)^{5/3}], \quad V_c = 4b, \quad T_c = 5ab/[4R(4b)^{5/3}].$$

Le coefficient critique a pour valeur

$$s = RT_c/(p_c V_c) = 3{,}75,$$

ce qui est en parfait accord avec les données expérimentales pour des « substances normales » dont la valeur de s varie de 3,5 à 3,95. A cet égard la seconde équation de Dieterici donne un meilleur résultat que l'équation de Van der Waals qui conduit à $s = 2{,}67$.

1.12. En introduisant dans l'équation de Van der Waals

$$(p + a/V^2)(V-b) = RT$$

au lieu de p, V, T respectivement πp_c, φV_c, τT_c et au lieu de a, b, R, leurs expressions par l'intermédiaire de p_c, V_c, T_c, nous obtenons l'équation de Van der Waals réduite

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau,$$

qui ne contient aucune constante dépendant de la nature de la substance. Cette équation exprime la *loi des états correspondants*: *si deux variables réduites* π, φ, τ *sont les mêmes pour des substances différentes, la troisième variable sera elle aussi la même et les états de ces substances seront correspondants.*

Les substances qui obéissent à la loi des états correspondants et satisfont à une seule et même équation d'état réduite sont dites *thermodynamiquement semblables*. La similitude thermodynamique permet de tirer des conclusions sur les propriétés d'une substance si l'on connaît les propriétés d'une autre substance (principe de la similitude thermodynamique).

D'une manière analogue, en introduisant dans la première équation de Dieterici

$$p(V-b) = RT\exp-[a/(RTV)]$$

au lieu de p, V, T respectivement πp_c, φV_c, τT_c et au lieu de a, b, R leurs expressions par l'intermédiaire des paramètres critiques p_c, V_c et T_c, on obtient la première équation de Dieterici réduite

$$\pi(2\varphi - 1) = \tau\exp\{2[1 - 1/(\tau\varphi)]\}.$$

Une équation réduite peut s'obtenir pour toute équation d'état contenant au plus trois variables dépendant de la nature de la substance. Ceci résulte du fait qu'en déterminant les paramètres critiques p_c, V_c, T_c à partir de trois équations

$$p = p(V, T), \quad (\partial p/\partial V)_{T_c} = 0, \quad (\partial^2 p/\partial V^2)_{T_c} = 0,$$

nous obtenons pour eux les valeurs exprimées par les constantes intervenant dans l'équation d'état. Si le nombre de ces constantes dépendant de la nature de la substance est supérieur à trois, il est évidemment impossible de les exprimer uniquement par p_c, V_c et T_c.

L'équation réduite permet d'indiquer avec une meilleure précision les critères pour lesquels l'équation d'état d'un gaz parfait peut fournir une bonne approximation de la réalité. Montrons, par exemple, que dans tous les cas où le volume du gaz est grand par rapport à son volume critique, l'équation de Van der Waals se ramène à l'équation de Clapeyron-Mendéléev et donc dans ces cas l'approximation du gaz parfait est en bon accord avec la réalité.

L'équation de Van der Waals réduite

$$(\pi + 3/\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

peut s'écrire dans le cas de $\varphi = V/V_c \gg 1$ sous une forme approchée $\pi\varphi = 8\tau/3$. En tenant compte que pour un gaz de Van der Waals le coefficient critique $s = RT_c/(p_c V_c)$ est égal à $8/3$, cette équation devient

$$\pi\varphi = RT_c\tau/(p_c V_c) \quad \text{ou} \quad \frac{p}{p_c}\frac{V}{V_c} = \frac{RT_c}{p_c V_c}\frac{T}{T_c}$$

et donc $pV = RT$.

1.13. L'équation

$$\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T = 0 \tag{1}$$

définit la courbe de Boyle. Pour $p = 0$ l'équation (1) permet de trouver la température de Boyle.

L'équation d'état sous forme virielle

$$pV = RT\left[1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\right]$$

peut se mettre sous la forme suivante

$$pV = RT\left[1 + \frac{Bp}{pV} + \frac{Cp^2}{(pV)^2} + \frac{DV^3}{(pV)^3} + \dots\right].$$

En dérivant les deux membres de cette équation par rapport à p, à T constante, et en posant

$$\left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T = 0 \quad \text{et} \quad p = 0,$$

on obtient $B = 0$ (à la température de Boyle le deuxième coefficient viriel d'un gaz réel est nul).

Dans le cas d'un gaz de Van der Waals on a

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad pV = \frac{RTpV}{pV - pb} - \frac{ap}{pV},$$

$$\left(\frac{RT}{pV - pb} - 1\right)(pV)^2 = ap.$$

La dérivation de la dernière équation par rapport à p pour $\left[\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)\right]_T = 0$ donne

$$T_B = a/(Rb).$$

1.14. L'équation d'état sous forme virielle d'un gaz est

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots\right)$$

où les grandeurs B, C, D, . . . sont appelées respectivement deuxième, troisième, etc., *coefficients viriels*. Il est évident que pour un gaz parfait tous les coefficients viriels sont nuls. En mettant l'équation d'état du gaz de Van der Waals sous forme virielle, on peut trouver les expressions pour les coefficients viriels de ce gaz. De la relation $p = RT/(V - b) - a/V^2$ tire

$$pV = \frac{RT}{1 - b/V} - \frac{a}{V}.$$

En tenant compte que $b/V \ll 1$, on obtient

$$\frac{RT}{1 - b/V} = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \ldots\right)$$

et donc

$$pV = RT\left(1 + \frac{b - a/(RT)}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \ldots\right),$$

d'où il résulte que les deuxième et troisième coefficients viriels d'un gaz de Van der Waals sont respectivement $B = b - a/(RT)$ et $C = b^2$.

A la température de Boyle le coefficient $B = 0$, de sorte que pour le gaz de Van der Waals cette température est égale à $T_B = a/(Rb)$. A une température supérieure à T_B la compressibilité d'un gaz réel est plus faible que celle d'un gaz parfait, et ceci à toutes pressions.

1.15. En introduisant dans la formule (1.7) le potentiel $\Phi(r)$ d'interaction des sphères solides, on obtient

$$B(T) = -2\pi N\left\{\int_0^{\sigma} [e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1]\, r^2\, dr + \int_0^{\infty} [e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1]\, r^2\, dr\right\} = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3.$$

Le modèle de l'interaction intermoléculaire des sphères solides imperméables est souvent utilisé pour les calculs grâce à sa simplicité, mais il ne donne qu'une idée grossièrement approchée des forces de répulsion qui sont importantes mais à faible portée. Ce modèle est bien justifié aux hautes températures lorsque l'attraction mutuelle des molécules devient sans importance (par exemple, dans le cas de gaz de poudre chauds). La valeur de σ se détermine en égalant le volume de la sphère au volume de la molécule suivant l'équation de Van der Waals.

En introduisant dans la formule (1.7) le potentiel $\Phi(r)$ dont la courbe représentative a la forme d'un puits de potentiel rectangulaire, on obtient

$$B(T) = -2\pi N\left\{\int_0^{\sigma} [e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1]\, r^2\, dr + \int_{\sigma}^{R\sigma} [e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1]\, r^2\, dr + \right.$$

$$\left. + \int_{R\sigma}^{\infty} [e^{-\Phi(r)/(kT)} - 1]\, r^2\, dr\right\} = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3\, [1 - (R^2 - 1)(e^{-\varepsilon/(kT)} - 1)].$$

Le modèle d'une telle interaction moléculaire se présente sous la forme d'une sphère solide de diamètre σ, entourée d'une couche de champ d'attraction ε, qui s'étend jusqu'à une distance de $R\sigma$. Ce modèle tient compte, sous la forme la plus simple, aussi bien des forces répulsives que des forces attractives; il est particulièrement commode pour des gaz constitués de molécules complexes, vu qu'il contient trois paramètres qu'on peut choisir, mais il est inapplicable à ces gaz si la température est élevée.

Chapitre 2

2.1. Le premier principe de la thermodynamique permet d'obtenir la *règle de Hess* (*loi de la constance des sommes thermiques*) établie en 1840 bien avant que ne fût formulé le premier principe de la thermodynamique: *l'effet thermique d'une réaction chimique se déroulant soit à volume V constant, soit à pression p constante, ne dépend pas des étapes intermédiaires de la réaction et ne se détermine que par les états initial et final des substances réagissantes.*

Cette règle est une conséquence du premier principe de la thermodynamique. En effet, si $V = \text{C}^{\text{te}}$, il résulte de $\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V$ que $Q = U_2 - U_1$, c'est-à-dire que la quantité de chaleur ne dépend pas du chemin emprunté pour passer du premier état au deuxième. Si la réaction a lieu à $p = \text{C}^{\text{te}}$, on a

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}\,(U + pV)$$

et la quantité de chaleur

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

ne dépend non plus du chemin.

La règle de Hess permet de calculer les effets thermiques pour des réactions qui ne se déroulent pas directement ou pour lesquelles les effets thermiques ne peuvent pas être mesurés directement. Dans de tels cas on établit des équations thermochimiques dont la résolution donne l'effet thermique recherché de la réaction.

Les *équations thermochimiques* sont des équations des réactions chimiques, dans lesquelles les symboles des corps réagissants sont remplacés par les énergies internes de ces corps et les effets thermiques des réactions. Vu que la substance se présentant sous divers états physiques (et donc possédant une énergie interne différente) est représentée par un seul et même symbole, on convient de désigner l'énergie interne des corps solides entre crochets, celle des corps liquides entre parenthèses et celle des corps gazeux entre accolades. C'est ainsi par exemple que les symboles $[H_2O]$ (H_2O) et $\{H_2O\}$ désignent respectivement l'énergie interne de la glace, de l'eau et de la vapeur d'eau.

Indiquons un exemple de résolution des équations thermochimiques pour calculer l'effet thermique de la réaction de combustion incomplète du carbone solide avec formation d'oxyde de carbone. Cette quantité de chaleur est impossible à mesurer directement parce que l'oxydation du carbone donne un mélange d'oxydes CO et CO_2.

On sait que la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion complète du carbone est égale à 394 kJ/mole, alors que la combustion de l'oxyde de carbone CO donne 283 kJ/mole. Les équations thermochimiques de ces réactions sont de la forme

$$[C] + \{O_2\} - \{CO_2\} = 394 \text{ kJ},$$
$$\{CO\} + {}^1/_2\,\{O_2\} - \{CO_2\} = 283 \text{ kJ}.$$

En soustrayant la deuxième équation de la première, on obtient

$$[C] + {}^1/_2\,\{O_2\} - \{CO\} = 111 \text{ kJ}.$$

c'est-à-dire que la quantité de chaleur dégagée lors d'une combustion incomplète du carbone est égale à 111 kJ par mole de CO.

L'effet thermique d'une réaction dépend de la température et de la pression sous lesquelles elle se produit. On considère d'ordinaire, sauf mention du contraire, que la pression est atmosphérique normale et la température, 25 °C.

La variation de l'effet thermique de la réaction avec la température est déterminée par l'équation de Kirchhoff qui est facile à établir à partir du premier principe de la thermodynamique (v. problème 2.3).

2.2. Il convient de déterminer la chaleur de formation de la vapeur d'eau à partir des produits réactifs, c'est-à-dire de trouver Q en résolvant l'équation thermochimique

$$\{H_2\} + {}^1/_2\,\{O_2\} - \{H_2O\} = Q.$$

Les équations thermochimiques de formation et de vaporisation de l'eau sont de la forme

$$\{H_2\} + {}^1/_2\,\{O_2\} - (H_2O) = Q_1, \quad (H_2O) - \{H_2O\} = -Q_2.$$

En additionnant membre à membre ces équations, on obtient

$$\{H_2\} + {}^1/_2\,\{O_2\} - \{H_2O\} = Q_1 - Q_2.$$

Il en résulte que la chaleur de formation de la vapeur d'eau à partir des produits réactifs est égale à

$$Q = Q_1 - Q_2 = 247 \text{ kJ/mole}.$$

On voit que la formation de la vapeur d'eau à partir des produits réactifs s'accompagne d'un dégagement de chaleur ($Q > 0$).

2.3. La variation de la chaleur de réaction en fonction de la température se détermine par l'équation de Kirchhoff qu'on peut établir facilement en dérivant par rapport à la température l'expression de Q donnée par le premier principe de la thermodynamique.

Si la réaction a lieu à $V = C^{te}$, on a d'après le premier principe $Q = U_2 - U_1$, et l'effet thermique de la réaction est $\overline{Q} = -Q = U_1 - U_2$. En dérivant cette expression par rapport à T, on obtient l'équation de Kirchhoff déterminant la variation de la chaleur de réaction avec la température dans les transformations isochores:

$$\left(\frac{\delta\overline{Q}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V = (C_V)_1 - (C_V)_2.$$

Pour les transformations isobares on a

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 \quad \text{et} \quad \overline{Q} = H_1 - H_2,$$

où $H = U + pV$.

La dérivée de H par rapport à T à $p = C^{te}$ est égale à C_p ; en effet, $\delta Q = dU + p\,dV = d\,(U + pV) - V\,dp = dH - V\,dp = (\partial H/\partial T)_p\,dT + [(\partial H/\partial p)_T - V]\,dp$, d'où

$$C_p = (\delta Q/\partial T)_p = (\partial H/\partial T)_p.$$

Ainsi, l'équation de Kirchhoff pour la variation de la chaleur de réaction avec la température dans les transformations isobares est de la forme

$$(\delta\overline{Q}/\partial T)_p = (\partial H_1/\partial T)_p - (\partial H_2/\partial T)_p = (C_p)_1 - (C_p)_2$$

(les indices 1 et 2 désignent les capacités calorifiques du système avant et après la réaction).

Pour trouver la variation en fonction de la température de la chaleur de combustion d'une mole d'hydrogène avec formation d'eau liquide, retranchons

la chaleur spécifique $(C_p)_2$ d'une mole d'eau de la chaleur spécifique $(C_p)_1$ du mélange constitué d'une mole d'hydrogène et de $^1/_2$ mole d'oxygène. Pour des gaz diatomiques (oxygène, hydrogène), $C_V = 20{,}95$ J/(K·mole); $C = C_V + R = 29{,}26$ J/(K·mole). On a donc $(C_p)_1 = 47{,}89$ J/(K·mole); $(C_p)_2 = 75{,}42$ J/(K·mole) et $(\delta Q/dT)_p = -27{,}43$ J/(K·mole), c'est-à-dire que lorsque la température s'élève de 1 K, la chaleur dégagée lors de la combustion d'une mole d'hydrogène avec formation de l'eau liquide diminue de 27,43 J.

2.4. Lorsque le son se propage dans un milieu, celui-ci se trouve à l'état stationnaire mais non à celui d'équilibre. C'est pourquoi la grandeur thermodynamiquement déterminée est la vitesse du son u_0 de fréquence minimale limite (fréquence nulle). Quant à la vitesse u à toute autre fréquence, elle dépend du temps de relaxation et des autres caractéristiques du processus. En considérant que le processus de propagation du son n'est que faiblement déséquilibré, posons $u \approx u_0$.

Dans un milieu élastique, la vitesse de propagation des ondes longitudinales a pour expression

$$u = \sqrt{K/\rho},$$

où K est le module d'élasticité et ρ, la densité du milieu. La rapidité de compression et de dépression d'un milieu élastique lors de la propagation du son est si grande que pendant une période l'échange de chaleur n'arrive pas à se produire et le processus de propagation du son peut être considéré comme adiabatique. On a donc

$$u = \sqrt{\frac{K_S}{\rho}} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S} = \sqrt{\gamma \frac{K_T}{\rho}} = V\sqrt{-\frac{\gamma}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

puisque $K_S/K_T = \gamma$, $K_S = -V(\partial p/\partial V)_S$, $K_T = -V(\partial p/\partial V)_T$.

La dérivée $(\partial p/\partial V)_T$ peut être déterminée si l'équation d'état du gaz est connue.

Dans le cas d'un gaz parfait on a

$$pV = RT, \quad (\partial p/\partial V)_T = -RT/V^2, \quad u = \sqrt{\gamma RT/M}.$$

En adoptant pour l'air $\gamma = 1{,}4$, on obtient à 0 °C $u = 331{,}6$ m/s, ce qui est en accord avec les faits expérimentaux.

La variation de la vitesse du son avec la température $du/dT = u/(RT)$ à 0 °C est égale à 0,6 m/(s·K).

2.5. Suivant l'équation (2.6)

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A\right]\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A.$$

Pour un paramagnétique $A = -H$ et $a = J$, ce qui donne

$$C_H - C_J = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T - H\right]\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H.$$

Dans le cas d'un paramagnétique parfait $(\partial U/\partial J)_T = 0$. Alors, en utilisant l'équation d'état $J = \varkappa H$, où la susceptibilité paramagnétique est, d'après la loi de Curie, égale à $\varkappa = C/T$ (C étant la constante de Curie), on obtient

$$C_H - C_J = CH^2/T^2.$$

2.6. Dans le cas d'un paramagnétique avec $A = -H$ et $a = J$, l'équation générale de l'adiabatique

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0$$

donne

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_J dH + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial J}\right)_H dJ = 0.$$

Puisque pour un paramagnétique parfait $J = \varkappa H = CH/T$ (où C est la constante de Curie) et $(\partial T/\partial H)_J = C/J$, $(\partial T/\partial J)_H = -CH/J^2$, l'équation différentielle de son adiabatique est de la forme

$$\frac{dH}{H} = \gamma\frac{dM}{J},$$

d'où, étant donné que $\gamma = C_H/C_J = C^{te}$, on obtient après intégration

$$HJ^{-\gamma} = C^{te}, \qquad (1)$$

équation est analogue à celle de l'adiabatique d'un gaz parfait

$$pV^{\gamma} = C^{te}. \qquad (2)$$

La comparaison des équations (1) et (2) montre que lorsqu'on passe d'un système thermodynamique à un autre, les changements $p \to -H$, $V \to J$ ne sont possibles que dans les équations différentielles de la thermodynamique et sont en général impossibles après intégration de ces équations.

2.7. Selon le premier principe de la thermodynamique on a

$$\delta Q = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV,$$

d'où

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT}.$$

Pour un gaz parfait $(\partial U/\partial V)_T = 0$, si bien que

$$C_x = C_V + p\,(\partial V/\partial T)_x.$$

La capacité calorifique d'une mole de gaz parfait dans les transformations à différents $x = C^{te}$ a pour valeur:

a) à $x = pV^2 = C^{te}$

$$pV = RT,\quad pV^2 = RTV,\quad V = \frac{x}{RT},\quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = -\frac{x}{RT^2} = -\frac{V}{T},$$

$$C_{pV^2} = C_V - \frac{pV}{T} = C_V - R;$$

b) à $x = p^2V = C^{te}$

$$pV = RT,\quad p^2V\cdot V = (RT)^2,\quad V = (RT)^2/x,$$

$$(\partial V/\partial T)_x = 2R^2T/x = 2V/T,\quad C_{p^2V} = C_V + 2pV/T = C_V + 2R;$$

c) à $x = p/V = C^{te}$

$$pV = RT,\quad xV^2 = RT,\quad V = \sqrt{RT/x},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{R}{Tx}} = \frac{V}{2T},\quad C_{p/V} = C_V + \frac{pV}{2T} = C_V + \frac{1}{2}R.$$

Ce problème peut également se résoudre par un autre procédé. Toutes les transformations que nous considérons ici sont des transformations polytropiques

($pV^n = C^{te}$) à différents exposants polytropiques

$$n = (C_p - C)/(C_V - C) = (C_V + R - C)/(C_V - C)$$

et à capacités calorifiques correspondantes

$$C = C_V - R/(n - 1).$$

Dans le cas a) $pV^2 = C^{te}$, $n = 2$ et donc $C_{pV^2} = C_V - R$.
Dans le cas b) $p^2V = C^{te}$ ou $pV^{1/2} = C^{te}$, $n = 1/2$ et $C_{p^2V} = C_V + 2R$.
Dans le cas c) $p/V = pV^{-1} = C^{te}$, $n = -1$, $C_{p/V} = C_V + 1/2R$.

2.8. A l'état d'équilibre thermique, la température du gaz dans le cylindre est partout la même, tandis que la pression p diminue lorsque la hauteur h augmente. Dans ces conditions on a

$$dp = -\rho g\, dh, \tag{1}$$

où ρ est la densité du gaz; g, l'accélération de la pesanteur.

A partir de l'équation d'état $pV = mRT/M$ du gaz parfait on tire

$$p = \frac{m}{V}\frac{RT}{M} = \rho\frac{RT}{M}, \quad dp = \frac{RT}{M}d\rho. \tag{2}$$

Si l'on reporte l'expression (2) dans (1), on obtient après intégration

$$\rho = \rho_0 \exp[-Mgh/(RT)] \quad \text{et} \quad p = p_0 \exp[-Mgh/(RT)].$$

Si S est la section du cylindre, l'énergie potentielle d'une mole de gaz dans le cylindre soumis à un champ de gravitation uniforme s'exprime par

$$V_p = \int_0^\infty \rho gSh\, dh = \rho_0 Sg \int_0^\infty \exp[-Mgh/(RT)]\, h\, dh = RT,$$

$$M = \int_0^\infty \rho S\, dh = \rho_0 S \int_0^\infty \exp[-Mgh/(RT)]\, dh.$$

Pour échauffer le gaz il est nécessaire de fournir la chaleur non seulement pour augmenter l'énergie interne (la température) du gaz parfait, mais aussi pour augmenter son énergie potentielle (le centre de gravité du gaz dans le cylindre monte). L'énergie totale de la colonne de gaz vaut la somme des énergies interne et potentielle:

$$E = U(T) + V_p = U(T) + RT,$$

où

$$C = (\partial E/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V + R = C_V + R = C_p.$$

Ainsi, la capacité calorifique d'une colonne de gaz parfait non limité d'en haut et placé dans un champ de gravitation uniforme est égale à sa capacité calorifique à pression constante.

2.9. Comme le gaz se détend par voie polytropique, on a $p_1V_1^n = p_2V_2^n$ ou $4V^n = (3V)^n$, d'où l'on obtient pour l'exposant polytropique $n = \ln 4/\ln 3 = 1{,}26$.

Le travail de la transformation polytropique a pour valeur

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\partial V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{const}}{V^n}dV = \frac{\text{const}}{1-n}\left| V^{1-n} \right|_{V_1}^{V_2} =$$

$$= \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{1-n} = \frac{1}{0{,}26}(4\cdot 5\cdot 10^4 - 15\cdot 10^4)\ \text{kJ} = 1884{,}54\ \text{kJ}.$$

La chaleur de la transformation polytropique s'exprime par

$$Q = mc\,(t_2 - t_1),$$

où m est la masse du gaz ; c, la chaleur spécifique polytropique pouvant être exprimée par l'exposant polytropique. On sait que $n = (c_p - c)/(c_V - c)$, d'où

$$c = c_V\,(n - \gamma)/(n - 1).$$

Ainsi,

$$Q = mc_V\,(t_2 - t_1)\,(n - \gamma)/(n - 1).$$

Mais $mc_V\,(t_2 - t_1) = \Delta U$ est la variation de l'énergie interne du gaz, qui est égale suivant le premier principe à $\Delta U = Q - W$, de sorte que $Q = (Q - W)\,(n - \gamma)/(n - 1)$, d'où (à $\gamma = 1{,}4$)

$$Q = W\,(\gamma - n)/(\gamma - 1) = 659.59 \text{ kJ}.$$

$$\Delta U = Q - W = 1225 \text{ kJ}.$$

Le travail de détente est produit par le gaz grâce à la chaleur qui lui est fournie ainsi qu'aux dépens d'une diminution de son énergie interne.

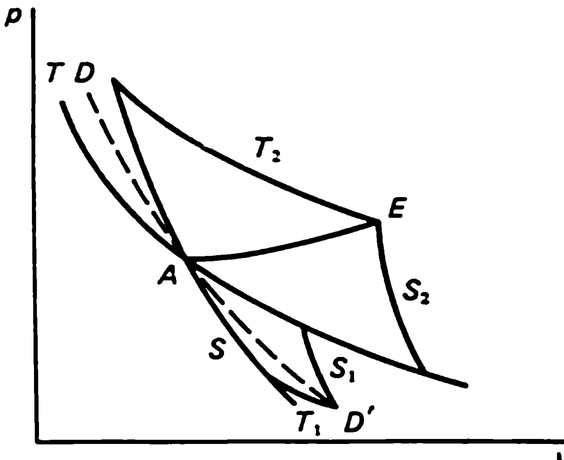


Fig. 51

2.10. Supposons que le processus est représenté par une polytropique AD' (fig. 51). Menons par le point D' une adiabatique S_1 et une isotherme T_1. L'isotherme T passe dans le diagramme en coordonnées V et p au-dessus de l'isotherme T_1, de sorte que la température qui lui correspond est plus élevée comme il résulte de $pV = RT$. De l'équation de l'adiabatique $pV^\gamma = C^{te} = C$ (où $\gamma = C_p/C_V > 1$) il s'ensuit qu'à une adiabatique passant plus haut correspond une valeur plus grande de C. En outre, d'après le premier principe, on a pour le gaz parfait $\delta Q = C_V\,dT + p\,dV$, et comme à partir de $pV = RT$ on a

$$dT = (1/R)\,(p\,dV + V\,dp),$$

on obtient donc

$$R\delta Q = C_V\,V\,dp + C_p p\,dV = C_V\,pV\left(\frac{\partial p}{p} + \gamma\frac{\partial V}{V}\right) =$$

$$= C_V\,pV d\,(\ln pV^\gamma) = C_V pV d \ln C,$$

ce qui montre que le passage à une adiabatique plus haute (lorsque C augmente) s'accompagne d'une absorption de chaleur.

Ainsi, dans une transformation polytropique AD', lorsqu'on passe d'une adiabatique basse à une adiabatique plus haute et d'une isotherme haute à une isotherme plus basse, alors $\delta Q > 0$, $dT < 0$; par conséquent, dans une telle transformation la capacité calorifique $C = \delta Q/dT$ est négative. Dans une transformation $D'A$ ou AD la capacité calorifique est elle aussi négative parce que dans ces cas $\delta Q < 0$ et $dT > 0$. Dans les transformations à capacité calorifique négative le travail produit par le système est plus grand que la chaleur qu'il reçoit ($\delta Q > 0$, $dT < 0$) ou, au contraire, le travail effectué sur le système est supérieur à la quantité de chaleur cédée ($\delta Q < 0$, $dT > 0$).

Dans la transformation AE, la chaleur est absorbée et la température s'élève parce que $T_2 > T$ et $S_2 > S$. Cela signifie que cette transformation s'effectue à une capacité calorifique positive.

2.11. Lorsque l'air monte (sous l'effet de la descente de masses d'air froid ou du vent soufflant dans des massifs montagneux), il pénètre dans des régions de plus faibles pressions où il se détend. Cette détente peut être considérée comme adiabatique vu que l'air est un mauvais conducteur de chaleur. Dans une transformation adiabatique

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma}=C^{te},$$

ce qui donne, en prenant les logarithmes et les dérivées,

$$\frac{dT}{T}+\frac{1-\gamma}{\gamma}=\frac{dp}{p}=0.$$

D'un autre côté, la variation de pression avec l'altitude s'exprime par

$$dp=-\rho g\, dh,$$

où ρ est la densité de l'air.

De l'équation d'état d'un gaz parfait il résulte que $\rho = m/V = Mp/(RT)$ et donc

$$\frac{dp}{p}=-\frac{Mg}{RT}\,dh,\quad \frac{dT}{dh}=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\,\frac{Mg}{R}\,.$$

Pour l'air $\gamma = 1{,}4$; $M = 0{,}029$ kg/mole et la variation de la température avec l'altitude dans l'atmosphère est égale à

$$\frac{dT}{dh}=-9{,}8\cdot 10^{-5}\ \text{K/cm}\approx -0{,}01\ \text{K/m}. \qquad (1)$$

La valeur obtenue est un peu plus grande que la variation moyenne de la température de l'air observée en fonction de l'altitude (1 K par chaque 200 m). La différence tient principalement à ce que nous n'avons pas tenu compte de l'humidité de l'air (nous l'avons supposé absolument sec). Lorsqu'à une certaine température l'air sera saturé par l'humidité, la baisse ultérieure de la température sera accompagnée d'une condensation des vapeurs d'eau et d'un dégagement de chaleur de condensation. C'est la raison pour laquelle la diminution de la température sera plus lente qu'il n'en résulte de la formule (1).

Le refroidissement adiabatique des courants d'air ascendants provoque une baisse de la température avec l'altitude, de sorte que dans des régions où les massifs montagneux obligent les courants d'air à monter, on observe une grande quantité de précipitations atmosphériques par suite de la condensation des vapeurs d'eau. Ce phénomène s'observe sur toutes les chaînes de montagnes (Alpes, Himalaya et autres) barrant le passage des vents marins humides. Ayant franchi les crêtes des montagnes, les vents descendent et l'air s'échauffe par suite de sa compression adiabatique, si bien que dans ces régions l'humidité relative de l'air est toujours assez faible.

Indiquons pour conclure trois explications erronées, mais très répandues, de la baisse de la température de l'atmosphère avec l'altitude.

1. L'atmosphère s'échauffe très faiblement sous l'action des rayons solaires, elle reçoit de la chaleur de la Terre réchauffée par conduction thermique, ce qui explique pourquoi les couches supérieures de l'air sont plus froides que les couches inférieures.

Cette explication est erronée, parce que la conductibilité thermique des gaz et des liquides est très faible et peut être négligée par rapport à la convection ; cette dernière conduit à l'égalisation de la température dans les différents endroits. C'est pourquoi, si l'atmosphère était liquide et chauffée d'en bas, elle aurait partout une même température. Bien qu'il se produise aussi un mélange des masses d'air dans l'atmosphère lorsqu'elle est réchauffée par la Terre, cela

ne conduit pas à une égalisation de la température, parce que l'air ascendant se détend par voie adiabatique et se refroidit, alors que l'air descendant subit une compression adiabatique et s'échauffe. Il en résulte que la température des couches d'air supérieures est plus basse que celle des couches inférieures.

2. En montant contre la force de pesanteur, l'air dépense, dans des conditions adiabatiques, une partie de son énergie interne pour effectuer le travail de sorte que sa température baisse. En tenant compte de ce que chaque kilogramme d'air ascendant doit perdre une énergie de 4184 J pour monter à une hauteur de 427 m, sa température doit diminuer de $\Delta T = 4184\ \mathrm{J}/C_p = 4°\ \mathrm{C}$ vu que la chaleur spécifique de l'air $C_p = 1046\ \mathrm{J/(kg\cdot K)}$. Ainsi, la montée de l'air à une altitude de 100 m doit s'accompagner de la diminution de 1 K de sa température, ce qui est voisin des résultats expérimentaux.

Cette correspondance quantitative avec l'expérience est un fait du hasard, parce que l'explication ci-dessus est basée sur un malentendu et est donc tout à fait erronée. En effet, d'après ce qui précède, lors de la montée d'une certaine masse d'air dans le champ de gravitation le paramètre externe (le volume) de l'air reste inchangé. Aussi, le travail de montée de l'air (et non le travail de l'air) pris dans son ensemble est-il effectué dans les conditions adiabatiques non aux frais d'une diminution de son énergie interne mais aux dépens de l'énergie externe, à savoir de la chute d'une autre masse (froide) d'air. Un tel mouvement de l'air, pris dans son ensemble, sans variation de ses paramètres externes et sans échange de chaleur, ne peut pas provoquer une variation de sa température, de même que cela est impossible dans le cas d'une pierre jetée vers le haut parce que le travail de montée de la pierre est effectué aux frais d'une diminution de son énergie cinétique du mouvement et non aux frais d'une diminution de son énergie interne.

Si l'on tient compte de l'augmentation du volume de l'air lorsqu'il monte dans une région de plus faible pression et donc du travail adiabatique qu'il produit dans ce cas, on est conduit à la diminution observée de la température avec l'altitude.

3. Lorsque chaque molécule d'air est montée à une altitude h, son énergie cinétique décroît suivant la loi

$$mv_0^2/2 - mv^2/2 = mgh.$$

C'est pourquoi l'énergie cinétique moyenne des particules et par conséquent la température sont plus faibles en haut qu'en bas. Une telle diminution de la température de l'air avec l'altitude n'est pas liée aux courants atmosphériques ascendants et doit se produire lorsque le gaz est à l'état d'équilibre thermodynamique, par exemple dans une chambre close.

Une telle conclusion est pourtant erronée. Le fait est que pour un groupe déterminé de molécules l'énergie cinétique totale diminue lors de la montée, mais dans la même proportion diminue aussi le nombre total de molécules par suite de la chute des molécules lentes. Seules les molécules pour lesquelles $mv_0^2/2 \geqslant mgh$ peuvent monter à l'altitude h. C'est pourquoi l'énergie moyenne par molécule et donc la température de l'atmosphère restent constantes à toute altitude.

2.12. Le système constitué de la glace, de l'eau et de la vapeur d'eau peut parcourir différentes transformations isothermes: la transformation de l'eau en glace ou en vapeur, la transformation de l'eau partiellement en glace et partiellement en vapeur et autres. Lors de la compression isotherme ($t = 0{,}01°$ C) du système la pression ($p = 609{,}2$ Pa) ne variera pas, mais une partie de la vapeur se transformera en liquide, et la chaleur dégagée peut soit être utilisée à volonté pour la fusion de la glace, soit être cédée au thermostat. Ainsi, lors de la compression isobare-isotherme la vapeur et la glace se transformeront en eau. Supposons que 1 g d'eau se forme à partir de a grammes de vapeur et b grammes de glace si bien que $a + b = 1$ et donc $a = 1 - b$. Si λ_1 ($\lambda_1 < 0$) est la chaleur spécifique de liquéfaction de la vapeur et λ_2 ($\lambda_2 > 0$), la chaleur spé-

cifique de fusion de la glace, la chaleur de formation de 1 g d'eau sera égale à

$$Q = a\lambda_1 + b\lambda_2 = \lambda_1 + b\,(\lambda_2 - \lambda_1).$$

Cette chaleur est nulle, ce qui signifie que la transformation isobare-isotherme de compression du système sera également adiabatique si la formation de chaque gramme d'eau s'accompagne de la fusion de b grammes de glace:

$$b = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} = \frac{|\lambda_1|}{|\lambda_1| + \lambda_2}.$$

2.13. a) $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial (p, S)}{\partial (V, S)} = \frac{\partial (p, S)}{\partial (p, T)} \frac{\partial (p, T)}{\partial (V, S)} =$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \frac{\partial (p, T)}{\partial (V, T)} \frac{\partial (V, T)}{\partial (V, S)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T;$$

b) $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial S}\right)^2 = \frac{\partial (\partial U/\partial V,\ \partial U/\partial S)}{\partial (V, S)} = \frac{\partial (-p, T)}{\partial (V, S)} =$

$$= -\frac{\partial (p, T)}{\partial (V, T)} \frac{\partial (V, T)}{\partial (V, S)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Chapitre 3

3.1. Un tel processus est possible, mais suivant le second principe de la thermodynamique il est lui aussi lié à la compensation. La compensation lors de la transformation de la chaleur en travail peut consister non seulement dans le transfert d'une partie de la chaleur à la source froide, mais aussi dans le changement d'état du fluide moteur si le processus n'est pas cyclique. Par exemple, dans le cas d'un gaz parfait pour lequel l'énergie interne est indépendante du volume, la chaleur prise à la source chaude dans une transformation isotherme est transformée intégralement en travail de détente; dans un tel processus la compensation sera réduite à la variation du volume du gaz. Si nous voulons éliminer cette variation, en comprimant le gaz jusqu'au volume précédent, il nous faudra dépenser le travail précédemment obtenu, en restituant à la source chaude la chaleur qui lui a été prise.

3.2. Cette opinion est erronée parce qu'à la différence de la transformation de l'énergie potentielle d'un corps pesant en descente, le transfert de la chaleur d'un corps à température plus élevée sur un corps à température moins élevée est impossible sans compensation.

3.3. Non seulement cette expérience ne contredit pas le second principe de la thermodynamique mais elle a été spécialement imaginée par Darling pour mettre en évidence cette loi.

Le mouvement de la goutte d'aniline s'explique par le fait que lorsque le verre est chauffé, l'aniline, par suite de sa forte dilatation thermique, devient plus légère que l'eau et donc remonte à sa surface. A la surface, l'aniline entre en contact avec l'air ambiant et se refroidit, devient de nouveau plus lourde que l'eau et descend au fond du verre. Après cela tout le processus se répète. C'est une sorte de moteur thermique dont la source chaude est constituée par le bain de sable et la source froide par l'air atmosphérique.

3.4. Lorsque l'eau contenue dans la tête mouillée de l'oiseau se vaporise, la température de la tête baisse légèrement; il en résulte que la tension des vapeurs dans la tête devient inférieure à celle des vapeurs dans le secteur A (v. fig. 12), le liquide remonte vers la tête et la tête descend. Lorsque la tige s'écarte de sa position d'équilibre, son extrémité sort du liquide et les pressions dans A et dans la tige s'égalisent. Il en sera ainsi tant que la tête de l'oiseau reste humide. Dans ce « moteur », la source de chaleur et celle de masse de molécules qui se vaporisent est constituée par l'eau contenue dans le verre, et la

source froide est représentée par l'atmosphère ambiante qui reçoit la chaleur de vaporisation de l'eau se trouvant sur la surface de la tête de l'oiseau. La compensation de la transformation de la chaleur en travail est constituée ici par le transfert d'une partie de la chaleur à l'atmosphère. Si l'oiseau et le verre d'eau sont placés sous une cloche de verre, au bout d'un certain temps au cours duquel des vapeurs saturées se forment sous la cloche et la différence de température devient nulle, l'oiseau cessera d'osciller. Après l'enlèvement de la cloche, l'oiseau recommencera à osciller de lui-même. A basse température ou à une humidité de l'air élevée (après la pluie par exemple) l'oiseau ralentit fortement son mouvement et peut même s'arrêter.

Le jouet chinois, la « roue de Minteau » et la « pompe de P. A. Radtchenko fonctionnant d'elle-même » transforment la chaleur en travail avec un changement obligatoire d'état des corps environnants, c'est-à-dire en plein accord avec le second principe de la thermodynamique et non en dépit de cette loi, comme on l'affirme parfois [34]. Les immenses réserves d'énergie interne des mers et des océans ne peuvent être utilisées sans qu'à cette fin on ait recours à d'autres corps dont l'état s'en trouvera changé. L'utilisation de l'énergie interne de ces sources colossales avec un refroidissement simultané ou avec changement d'état d'autres corps ne contredit pas le second principe.

3.5. Dans le cas d'un système thermiquement inhomogène à l'état d'équilibre, le principe de l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu par voie adiabatique et donc l'holonomie peuvent ne pas avoir lieu. Montrons-le sur un exemple simple dû à T. A. Afanassieva-Ehrenfest.

Envisageons deux gaz parfaits ayant des capacités calorifiques différentes C_1 et C_2 et portés aux températures T_1 et T_2; une mole de chaque gaz est contenue dans une enceinte fermée et les gaz sont séparés l'un de l'autre par un piston imperméable à la chaleur. Pour un tel système

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = C_1\, \mathrm{d}T_1 + p\, \mathrm{d}V_1 + C_2\, \mathrm{d}T_2 + p\, \mathrm{d}V_2 =$$
$$= (C_1 + R)\, \mathrm{d}T_1 + (C_2 + R)\, \mathrm{d}T_2 - (R/p)\,(T_1 + T_2)\, \mathrm{d}p, \quad (1)$$

où p est la pression totale du système.

Les paramètres indépendants sont T_1, T_2 et p. Il est facile de s'assurer que la condition de différentielle totale n'est pas remplie pour la formule (1). Cela signifie que cette formule n'est pas holonome. Ce résultat obtenu pour un système thermiquement homogène signifie que l'entropie d'un tel système exige une définition spéciale. Le plus souvent par entropie d'un système thermiquement inhomogène on entend la somme des entropies de ses parties thermiquement homogènes.

3.6. D'après la loi de Dalton, la pression totale d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des gaz composants: $p = \sum_i p_i$. L'entropie d'un mélange de gaz parfaits a donc pour expression

$$S = \int \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} = \sum_i \int \frac{\mathrm{d}U_i + p_i\,\mathrm{d}V}{T} = \sum_i S_i,$$

ce qui exprime le théorème de Gibbs pour l'entropie d'un mélange de gaz parfaits.

3.7. La température T dans l'échelle Kelvin est « absolue » en ce sens qu'elle est indépendante des propriétés de tout corps thermométrique. La relation $T(t_2)/T(t_1)$ [v. (3.20)] est elle aussi absolue, mais la différence $T(t_2) - T(t_1)$ ne l'est pas. Il en résulte que les intervalles ΔT égaux ne sont pas équivalents; ce qui explique que la différence entre les températures 10^{-3} et 10^{-5} K est équivalente à la différence entre les températures 3 et 300 K. Les rendements des cycles de Carnot évoluant entre ces différences de température seront les mêmes.

3.8. En variables p et V, l'équation de l'adiabatique du gaz électronique pour lequel

$$pV = {}^2/_3\, U \tag{1}$$

peut être trouvée à partir du seul premier principe: $\delta Q = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = 0$, ${}^3/_2\, p\mathrm{d}V + {}^3/_2\, V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V = 0$, d'où on tire

$$pV^{5/3} = \mathrm{C^{te}}. \tag{2}$$

Pour obtenir l'équation de l'adiabatique du gaz électronique en variables T, V, il faut avoir recours aussi au second principe:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \mathrm{d}V = 0,$$

d'où

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} = -\frac{(\partial U/\mathrm{d}V)_T + p}{(\partial U/\partial T)_V}.$$

En appliquant le second principe, on trouve $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} = -\dfrac{T(\partial p/\partial T)_V}{(\partial U/\partial T)_V}$.
A partir de la condition (1) on obtient $V\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \dfrac{2}{3}\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, d'où $\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} = -\dfrac{2T}{3V}$ et

$$TV^{2/3} = \mathrm{C^{te}}. \tag{3}$$

Les formules (2) et (3) montrent que dans les transformations adiabatiques le gaz électronique parfait se comporte comme un gaz parfait monoatomique ordinaire avec $\gamma = 5/3$.

3.9. $\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + [(\partial U/\partial V)_T + p]\,\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + T\,(\partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}V$. Mais $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\beta$ et donc

$$\delta Q = C_V\mathrm{d}T + (T\alpha/\beta)\,\mathrm{d}V.$$

Pour une transformation adiabatique ($\delta Q = 0$) on a

$$\mathrm{d}T = -[T\alpha/(C_V\beta)]\,\mathrm{d}V.$$

Il en résulte que dans l'intervalle $0°\,\mathrm{C} < t < 4°\,\mathrm{C}$, lorsque $\alpha < 0$, l'eau se refroidit lors d'une compression adiabatique ($\mathrm{d}V < 0$).

3.10. En appliquant l'équation fondamentale de la thermodynamique

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V \tag{1}$$

au cycle isotherme *abcdea*, on obtient

$$T\oint \mathrm{d}S = \oint \mathrm{d}U + \oint p\,\mathrm{d}V.$$

Mais $\oint \mathrm{d}S = 0$ et $\oint \mathrm{d}U = 0$, de sorte que $\oint p\mathrm{d}V = 0$, d'où il résulte que les surfaces *abca* et *cdec* sont égales.

Notons que nous avons utilisé l'équation fondamentale de la thermodynamique classique (c'est-à-dire la thermodynamique des processus réversibles) pour tous les états (métastables et instables) parce que par hypothèse ils obéissent à l'équation de Van der Waals. Il faut aussi noter que l'équation fondamentale (1) de la thermodynamique est inapplicable au cycle *abca* parce qu'au point *c*, lors du passage du tronçon *bc* au tronçon rectiligne *ca*, la substance subit une transformation irréversible de l'état monophasique à l'état diphasique, de sorte qu'au lieu de l'équation (1) il faut dans ce cas se servir de l'inégalité fondamentale de la thermodynamique.

3.11. $S = \int \frac{dU + p\,dV}{T} = \int \frac{C_V\,dT + T\,(\partial p/\partial T)_V\,dV}{T} - \int \frac{C_V\,dT}{T} + + \int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$. En dérivant l'expression $p = RT/(V-b) - a/V^2$, on obtient $(\partial p/\partial T)_V = R/(V-b)$ et donc

$$S = \oint \frac{C_V\,dT}{T} + R \ln (V-b) + S_0.$$

Comme C_V dépend faiblement de la température, $S = C_V \ln T + R \ln (V - - b) + S_0$. Pour une transtormation adiabatique $S = \mathrm{C^{te}}$ et donc $T\,(V-b)^{R/C_V} = = \mathrm{C^{te}}$.

3.12. $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T \times \times \frac{(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}$. De $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ on tire : $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$.
Ainsi

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - 2a\,(V-b)^2/(RTV^3)}.$$

Pour un gaz pas trop dense, en ne gardant dans cette expression que des termes linéaires en a et b, on obtient

$$C_p - C_V = R\,[1 + 2a/(RTV)].$$

3.13. D'après la formule (3.50) $T\,(\partial A/\partial T)_a = (\partial U/\partial a)_T + A$.
Pour un corps magnétique $\delta W = -H\mathrm{d}J$, c'est-à-dire que $A = -H$ et $a = J$, ce qui donne

$$-T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J = \left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T - H.$$

L'énergie interne d'un paramagnétique parfait ne dépendant que de la température, $(\partial U/\partial J)_T = 0$ et $(\partial H/\partial T)_J = H/T$, ce qui donne après intégration

$$J = f\,(H/T). \qquad (1)$$

La thermodynamique n'est pas en mesure d'établir la forme de la fonction $f\,(H/T)$. Pour des gaz paramagnétiques ($J = \varkappa H$) la susceptibilité paramagnétique est indépendante de H, de sorte que la formule (1) permet de déduire immédiatement la loi de Curie

$$J = CH/T, \quad \varkappa = C/T,$$

où C est la constante de Curie.
Dans le cas général de systèmes parfaits (gaz parfait, paramagnétique parfait et autres), dont l'énergie interne dépend uniquement de la température $[U = U\,(T)]$, l'équation d'état est de la forme

$$a = f\,(A/T).$$

3.14. De la relation $J = \varkappa H$ et de la loi de Curie $\varkappa = C/T$ on obtient $J = CH/T$. Pour un corps magnétique ($A = -H$, $a = J$) on a

$$-T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_J = \left(\frac{\partial U}{\partial J}\right)_T - H.$$

Mais comme $(\partial H/\partial T)_J = J/C$, on a donc $(\partial U/\partial J)_T = 0$, c'est-à-dire que l'énergie interne d'un paramagnétique obéissant à la loi de Curie est indépendante de l'aimantation J et ne varie qu'avec la température $U = U(T)$. Un tel paramagnétique est dit *parfait*.

3.15. Des formules (2.6) et (3.50) on tire

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A,$$

où A et a sont des grandeurs conjuguées de telle sorte que $\delta W = A\,da$.

Le travail de traction $\delta W = -f\,dl = -ES\,dl$, où S est l'aire de la section droite de la barre; l, sa longueur; E, la contrainte. On a donc $a = l$, $A = -ES$. Ainsi,

$$C_E - C_\lambda = -TSl\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\lambda \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_E,$$

où $\lambda = dl/l$ est la déformation.

3.16. $C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A$. Pour le caoutchouc $a = l$, $A = -f$ puisque $\delta W = -f\,dl$. On a donc la relation

$$C_f - C_l = Cl_0 \frac{[l/l_0 + (l_0/l)^2]^2}{1 + 2(l_0/l)^3},$$

qui montre que $C_f - C_l$ ne dépend pas de la température et que $C_f > C_l$. L'équation

$$T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a = \left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T + A \qquad (1)$$

qui lie les équations d'état et d'énergie donne pour le cas considéré

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l + f = 0,$$

c'est-à-dire que l'énergie interne U du caoutchouc dépend uniquement de la température.

De la formule (1) il s'ensuit également que pour des substances, dont l'équation d'état est de la forme $A = T\varphi(a)$, l'énergie interne ne dépend pas de a. De l'équation fondamentale de la thermodynamique

$$T\,dS = dU - f\,dl = C_l\,dT - f\,dl,$$

il résulte que le caoutchouc soumis à la traction s'échauffe:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \frac{f}{C_l} > 0$$

parce que $f > 0$ et $C_l > 0$ par définition (de même que $C_V > 0$ et en général $C_a > 0$).

3.17. En posant $a = D$ et $A = -E/(4\pi)$ dans la formule

$$C_A - C_a = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A,$$

on obtient $C_E - C_D = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E$.

Comme $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{D}{\varepsilon}\right)_D=-\frac{E}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$, $\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E=E\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$, on a $C_E-C_D=\frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2>0$ et par conséquent $C_E>C_D$.

3.18. A partir de l'expression donnant la différentielle de l'entropie

$$dS=\frac{\delta Q}{T}=\frac{C_V\,dT+T\,(\partial p/\partial T)_V\,dV}{T}$$

on trouve

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)_T=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{ou} \quad \frac{\partial C_V}{\partial V}=T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

On voit que si p varie linéairement avec la température T, on a $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$, c'est-à-dire que C_V ne dépend pas du volume. Telle est la capacité calorifique C_V d'un gaz parfait et d'un gaz de Van der Waals parce que dans ces deux cas la pression est une fonction linéaire de la température. La capacité calorifique C_p d'un gaz de Van der Walls dépend de V.

3.19. La pression de l'air dans la chambre est considérée comme étant pratiquement égale à celle de l'air extérieur. Puisque la pression est constante et l'air se détend lorsqu'il est chauffé, une partie considérable de l'air sort de la chambre. Il se trouve que lorsque la chambre est chauffée, l'énergie interne et l'entropie de l'air intérieur diminuent, alors que le corps froid introduit dans la chambre s'échauffe, non pas aux frais d'une diminution de l'énergie de l'air dans la chambre (qui augmente elle-même dans ce cas), mais aux dépens de l'énergie de l'air extérieur entrant dans la chambre.

En effet, comme lors du chauffage de la chambre l'énergie fournie à 1 kg d'air est $u-u_0=C_V(T-T_0)$, et la variation d'entropie de cette masse d'air est $s-s_0=C_p\ln(T/T_0)$, l'énergie et l'entropie par unité de volume de l'air ont pour valeurs respectives

$$u_1=\rho u=C_V\rho T+\rho\,(u_0-C_VT_0),$$
$$s_1=\rho s=C_p\rho\ln T+\rho\,(s_0-C_p\ln T_0).$$

En y introduisant l'expression de la densité de l'air, on obtient à partir de l'équation d'état $p=\rho RT/M$:

$$u_1=\frac{C_V\mu p}{R}+\frac{\mu p\,(u_0-C_VT_0)}{RT}, \quad s_1=\frac{C_p\mu p}{RT}\ln T+\frac{\mu p\,(s_0-C_p\ln T_0)}{RT}.$$

Ces expressions montrent que l'énergie interne et l'entropie de l'air à l'intérieur de la chambre diminuent lorsque la chambre est chauffée. L'énergie introduite dans la chambre lors de son chauffage s'en va vers l'extérieur à travers les pores que présentent les parois de la chambre. Ainsi, les locaux sont chauffés en hiver pour y maintenir une température déterminée en utilisant à cet effet une diminution de l'entropie et non une augmentation de l'énergie.

3.20. Soit un certain cycle *abcd* limité dans le diagramme entropique en coordonnées S, T par des isothermes T_1 et T_2 (fig. 52). Son rendement a pour expression

$$\eta\equiv\frac{W}{Q_1}=\frac{\oint T\,dS}{\int\limits_{(abc)}T\,dS}=\frac{\text{surf.}\,abc\,da}{\text{surf.}\,A\,abc\,BA}=\frac{\text{surf.}\,12\,341-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4}{\text{surf.}\,A\,12\,BA-\sigma_1-\sigma_2}.$$

En tenant compte du fait que lorsqu'on ajoute au numérateur et au dénominateur un nombre positif la fraction augmente, on obtient

$$\eta = \frac{(T_1-T_2)(S_2-S_1)-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4}{T_1(S_2-S_1)-\sigma_1-\sigma_2} < \frac{(T_1-T_2)(S_2-S_1)-\sigma_1-\sigma_3}{T_1(S_2-S_1)} <$$

$$< \frac{(T_1-T_2)(S_2-S_1)}{T_1(S_2-S_1)} = \frac{T_1-T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}}.$$

Ainsi le cycle de Carnot réalise le meilleur rendement par rapport à tous les autres cycles fonctionnant entre les mêmes températures.

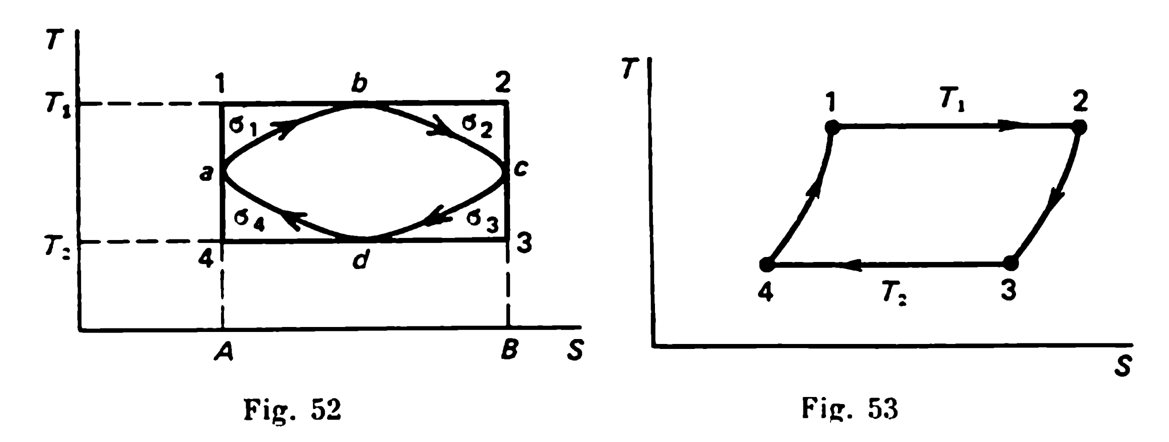


Fig. 52 Fig. 53

3.21. Soit un cycle de Stirling représenté dans le diagramme entropique de la figure 53.

Par définition,

$$\eta \equiv W/Q_1,$$

$$W = \oint T\,dS = \int_1^2 T\,dS + \int_2^3 T\,dS + \int_3^4 T\,dS + \int_4^1 T\,dS,$$

$$Q_1 = \int_{412} T\,dS = \int_4^1 T\,dS + \int_1^2 T\,dS.$$

Pour un gaz parfait $dS = (C_V/T)\,dT + (R/V)\,dV$ et donc

$$W = T_1 R \ln(V_2/V_1) + C_V(T_2-T_1) + T_2 R \ln(V_1/V_2) + C_V(T_1-T_2) =$$

$$= R(T_1-T_2)\ln(V_2/V_1),\quad Q_1 = C_V(T_1-T_2) + RT_1 \ln(V_2/V_1),$$

$$\eta = \frac{R(T_1-T_2)\ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1) + C_V(T_1-T_2)} = \frac{T_1-T_2}{T_1 + C_V(T_1-T_2)/R\ln(V_2/V_1)}\ .$$

Cette expression montre que

$$\eta < \frac{T_1-T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}},$$

c'est-à-dire que le rendement du cycle de Stirling est inférieur à celui du cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures. En outre, à la différence du cycle de Carnot, le rendement réalisé par le cycle de Stirling dépend de la nature du fluide moteur.

3.22. A partir de l'équation fondamentale de la thermodynamique

$$TdS = dU + pdV = C_V dT + T\,(\partial p/\partial T)_V dV$$

on trouve la variation de température lors d'une détente adiabatique du système

$$dT = -\frac{T\,(\partial p/\partial V)_V}{C_V}\,dV.$$

Aussi la pente de l'adiabatique dans le plan V, T est-elle donnée par la formule

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T\,(\partial p/\partial T)_V}{C_V}$$

et comme $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\beta$, on a $(\partial T/\partial V)_S = -\alpha T/(\beta C_V)$.

On voit que pour $t > 4°$ C la pente de l'adiabatique est négative ($\alpha > 0$), pour $t < 4°$ C elle est positive ($\alpha < 0$) et à $t = 4°$ C la tangente à l'adiabatique est horizontale. Ainsi, il n'existe pas d'adiabatique qui relie les isothermes $t = 6°$ C et $t = 2°$ C, ce qui signifie que le cycle de Carnot indiqué dans l'énoncé du problème est impossible à réaliser.

3.23. Par définition

$$\eta = W/Q_1.$$

Dans le cycle de Lenoir $W = \oint T\,dS = \int_1^2 T\,dS + \int_3^1 T\,dS$ et $Q_1 = \int_1^2 T\,dS$,

si bien que

$$\eta = 1 - \frac{\int_1^3 T\,dS}{\int_1^2 T\,dS}.$$

En supposant que le fluide moteur est un gaz parfait, on trouve

$$dS = \frac{C_V}{T}\,dT + R\,\frac{dV}{V_2} = \frac{C_p}{T}\,dT - R\,\frac{dp}{p},$$

$$\int_1^2 T\,dS = C_p\,(T_3 - T_1), \quad \int_1^2 T\,dS = C_V\,(T_2 - T_1); \quad \eta = 1 - \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}.$$

Mais $T_1/p_1 = T_2/p_2$, $T_2/T_1 = p_2/p_1 = \delta$, $T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma} = T_3 p_1^{(1-\gamma)/\gamma}$, $T_3/T_2 = (p_2/p_1)^{(1-\gamma)/\gamma} = \delta^{(1-\gamma)/\gamma}$, $T_3/T_1 = T_3/T_2/(T_2 T_1) = \delta^{1/\gamma}$.

Ainsi, $\eta = 1 - \dfrac{\gamma\,(\delta^{1/\gamma} - 1)}{\delta - 1}$.

3.24. Dans les moteurs à combustion interne le travail est produit non aux frais de la chaleur fournie par l'extérieur mais grâce à l'énergie interne du fluide moteur (mélange gazeux). Dans le cycle d'Otto, le mélange gazeux admis dans le cylindre subit une compression adiabatique (1-2) ; est inflammé par étincelle ; brûle à volume constant (2-3) ; subit une détente adiabatique (3-4) et s'échappe vers l'atmosphère (4-1).

Le rendement du cycle

$$\eta = W/Q_1$$

où

$$W=\oint T\,dS=\int_2^3 T\,dS+\int_4^1 T\,dS,\quad Q_1=\int_{A23B} T\,dS=\int_2^3 T\,dS.$$

Il vient en définitive $\eta = 1 - \int_1^2 T dS \Big/ \int_2^3 T dS$.

En considérant que le mélange carburé est un gaz parfait, on trouve

$$dS=\frac{C_V}{T}\,dT+R\,\frac{dV}{V},\quad \int_1^4 T\,dS=C_V(T_4-T_1).$$

$$\int_2^3 T\,dS=C_V(T_3-T_2),\quad \eta=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}.$$

Exprimons η moyennant ε. De l'équation de l'adiabatique $TV^{\gamma-1} = C^{te}$ on trouve $T_3 = T_4\,(V_4/V_3)^{\gamma-1} = T_4\varepsilon^{\gamma-1}$ et $T_2 = T_1\,(V_1/V_2)^{\gamma-1} = T_1\varepsilon^{\gamma-1}$. Ainsi, $\eta = 1 - 1/\varepsilon^{\gamma-1}$. En pratique, ε varie de 3,5 à 7, si bien que $\eta \sim 25\ \%$.

3.25. Par définition $\eta \equiv W/Q_1$. Dans le cycle Diesel

$$W=\oint T\,dS=\int_2^3 T\,dS+\int_4^1 T\,dS,\quad Q_1=\int_2^3 T\,dS,$$

d'où $\eta=1-\int_1^4 T\,dS\Big/\int_2^3 T\,dS$.

En considérant le fluide moteur comme un gaz parfait, on trouve

$$dS=\frac{C_V}{T}\,dT+R\,\frac{dV}{V}=\frac{C_p}{T}\,dT-R\,\frac{dp}{p},\quad \int_1^4 T\,dS=C_V(T_4-T_1),$$

$$\int_2^3 T\,dS=C_p(T_3-T_2),\quad \eta=1-\frac{1}{\gamma}\,\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}.$$

Mais $T_2V_2^{\gamma-1}=T_1V_1^{\gamma-1}$, $T_1/T_2 = (V_2/V_1)^{\gamma-1}=1/\varepsilon^{\gamma-1}$, $T_2/V_2 = T_3/V_3$, $T_3/T_2=V_3/V_2=\rho$, $T_3V_3^{\gamma-1}=T_4V_1^{\gamma-1}$, $T_2V_2^{\gamma-1}=T_1V_1^{\gamma-1}$, d'où $\frac{T_4}{T_1}=\frac{T_3}{T_2}\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}=$ $=\rho\rho^{\gamma-1}=\rho^{\gamma}$ et finalement $\eta=1-\frac{1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}}\,\frac{\rho^{\gamma}-1}{\rho-1}$.

3.26. Un mélange et une séparation réversibles des gaz parfaits peuvent être réalisés notamment à l'aide de parois semi-perméables. A cette fin, on peut se servir de l'un de deux dispositifs différents. Dans le premier, les gaz à mélanger ont la même température, mais leur volume est inférieur à celui du mélange, de sorte que les gaz peuvent se détendre de façon réversible jusqu'au volume du mélange en accomplissant un travail, alors que dans le second les gaz

n'ont pas cette possibilité de détente, si bien que leur mélange (et la séparation) se fait sans produire du travail.

L'installation correspondant au premier cas est schématisée par la figure 54. Les gaz *1* et *2* enfermés dans un cylindre sont séparés l'un de l'autre par deux pistons à perméabilité sélective : *A* est librement perméable au gaz *1* mais imperméable au gaz *2*, et *B*, perméable au gaz *2* mais imperméable au gaz *1*. Le piston *A* pourra se déplacer sous la pression du gaz *2*, et le piston *B*, sous la

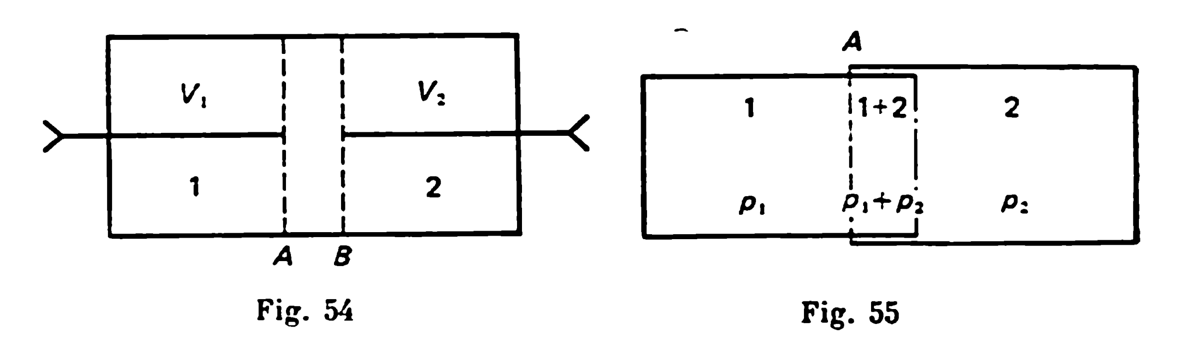


Fig. 54 Fig. 55

pression du gaz *1*. Si ces pressions des gaz sur les pistons sont équilibrées par des pressions extérieures exercées sur les pistons et si tout l'appareil est plongé dans un grand bain à la température T, le mélange de gaz peut se réaliser de façon isotherme et réversible. En appliquant aux pistons une pression correspondante, on peut séparer le mélange de façon réversible en ses parties constitutives.

Il est évident que le travail accompli lors de la détente des gaz a pour valeur

$$W=\int_{V_1}^{V_1+V_2} p_1\,\mathrm{d}V+\int_{V_2}^{V_1+V_2} p_2\,\mathrm{d}V=\nu_1 RT\ln\frac{V_1+V_2}{V_1}+\nu_2 RT\ln\frac{V_1+V_2}{V_2},$$

où ν_1 et ν_2 sont les nombres de moles des gaz *1* et *2*. Si $\nu_1=\nu_2=1$ et $V_1=V_2$, le travail $W=2RT\ln 2$.

Dans l'installation correspondant au second cas (fig. 55), un mélange de deux gaz occupe le volume V constitué par deux cylindres à parois semi-perméables, qui s'emboîtent l'un dans l'autre et sont placés dans une enceinte thermostatée.

La paroi de gauche du cylindre de droite n'est perméable qu'au premier gaz, et la paroi de droite du cylindre de gauche ne l'est qu'au second gaz. Lorsque le cylindre *1* est enfoncé dans le cylindre *2*, il contient le mélange de deux gaz. Lorsque le cylindre *1* est partiellement retiré du cylindre *2*, il s'établit dans la partie *1* la pression p_1, dans la partie $1+2$, la pression p_1+p_2 et dans la partie *2*, la pression p_2. Les parois de gauche et de droite du cylindre *1* sont soumises à la pression p_1. Cela signifie que la force s'exerçant sur l'ensemble du cylindre *1* est nulle et donc le travail de déplacement de ce cylindre est lui aussi nul. La quantité de chaleur $\delta Q=\mathrm{d}U+\delta W$ reçue dans ce cas de la part du thermostat est elle aussi nulle vu qu'à température constante l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas du volume et $\delta W=0$. Le mélange de gaz ayant la même température, réalisé par ce procédé, sera lui aussi réversible, mais le volume du mélange et le volume de chacun des composants du mélange sera le même avant et après le mélange.

Ce résultat, c'est-à-dire la possibilité de mélanger de façon réversible les gaz parfaits pris à températures égales, sans fournir la chaleur, ni dépenser le travail, permet de conclure que si les gaz occupaient chacun avant le mélange un volume V et possédaient une entropie S_1 et S_2 respectivement, l'entropie du

mélange occupant le volume V serait égale à $S_1 + S_2$. Ainsi, l'entropie d'un mélange de gaz parfaits, séparable en parties initiales, est égale à la somme des entropies que chacun des composants aurait s'il avait la température et occupait le volume total du mélange (théorème de Gibbs).

3.27. La variation d'entropie par suite du mélange de deux moles d'un même gaz, portées à la température T et occupant chacune le volume V, peut être déterminée à l'aide de l'expression de l'entropie (3.40).

Avant le mélange l'entropie du système est

$$S_{\mathrm{I}} = 2\,[C_V \ln T + R \ln (V/N) + S^0].$$

Après l'élimination de la paroi séparatrice et le mélange des gaz l'entropie du système devient

$$S_{\mathrm{II}} = 2\,\{C_V \ln T + R \ln [2V/(2N)] + S^0\}.$$

Ainsi, la variation d'entropie par suite du mélange de deux portions d'un même gaz aux températures T égales et pressions p égales est nulle: $S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 0$. De l'expression de l'entropie d'un gaz parfait

$$S = \nu\,[C_V \ln T + R \ln (V/N) + S^0] \qquad (1)$$

il découle immédiatement que l'entropie est une fonction additive. En effet, si N particules sont contenues dans un volume V, alors, en considérant ce volume comme étant constitué par deux volumes V_1 et V_2 ($V_1 + V_2 = V$) renfermant respectivement N_1 et N_2 ($N_1 + N_2 = N$) particules, on obtient que l'entropie de tout le gaz est égale à la somme des entropies de ses parties

$$(N/N_0)\,[C_V \ln T + R \ln (V/N) + S^0] = \\ = (N_1/N_0)\,[C_V \ln T + R \ln (V_1/N_1) + S^0] + \\ + (N_2/N_0)\,[C_V \ln T + R \ln (V_2/N_2) + S^0],$$

puisque $V/N = V_1/N_1 = V_2/N_2$.

L'expression (1) peut être mise sous la forme

$$S = \nu\,(C_V \ln T + R \ln V + S_0), \qquad (2)$$

où $S_0 = S^0 - \nu R \ln N = S^{10} - kN \ln N$ dépend du nombre N de particules. C'est l'oubli de cette circonstance qui a conduit à l'erreur dans le problème. En effet, l'entropie de deux moles de gaz avant le mélange s'exprime par

$$S_{\mathrm{I}} = 2\,(C_V \ln T + R \ln V + S_0),$$

et après le mélange, lorsque chacun des gaz occupe le volume $2V$, par

$$S_{\mathrm{II}} = 2\,(C_V \ln T + R \ln 2V + S_0').$$

La grandeur S_0' peut être déterminée en utilisant la propriété d'additivité de l'entropie: l'entropie de tout le gaz renfermé dans le volume $2V$ après le mélange est égale à la somme des entropies des deux parties de gaz, d'une mole chacune:

$$2\,(C_V \ln T + R \ln 2V + S_0') = 2\,(C_V \ln T + R \ln V + S_0),$$

d'où

$$S_0' = -R \ln 2 + S_0,$$

$$S_{\mathrm{II}} = 2\,(C_V \ln T + R \ln 2V + S_0) - 2R \ln 2, \quad S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 0.$$

La partie de configuration de l'entropie d'un gaz constitué de N particules est égale à $kN \ln (V/N)$ et non à $kN \ln V + \mathrm{C^{te}}$, comme il est faussement adopté dans l'énoncé du problème.

Ainsi, si l'on considère, contrairement à la réalité, que la grandeur S_0 intervenant dans l'expression (2) est indépendante du nombre N de particules,

l'élimination de la paroi séparatrice conduit à une augmentation d'entropie $\Delta S = kN \ln 2$ non seulement pour des gaz différents mais également pour des gaz identiques, bien que dans ce dernier cas l'état thermodynamique reste inchangé. En réalité, nous ne sommes pas ici en présence d'un paradoxe mais d'un paralogisme, c'est-à-dire d'un faux raisonnement qui s'élimine si l'on utilise pour l'entropie l'expression correcte (1). Le vrai sens du paradoxe de Gibbs consiste en une variation ΔS discontinue d'entropie lorsqu'on passe d'un mélange de gaz ayant des propriétés aussi proches que l'on veut à un mélange de gaz identiques. Ce saut d'entropie ΔS existe objectivement et ne peut donc pas être éliminé [35].

3.28. Comme il a été montré dans le problème 3.26, il est possible de réaliser le mélange (la séparation) de gaz parfaits à la même température de façon réversible sans fournir de chaleur ni dépenser de travail. Cela conduit au *théorème de Gibbs sur l'entropie d'un mélange gazeux*: *l'entropie d'un mélange de gaz parfaits séparable en parties initiales est égale à la somme des entropies qu'aurait chacun des gaz composants s'il était seul et avait la température et le volume du mélange.*

Dans le cas de gaz identiques, l'emboîtage des cylindres renfermant de tels gaz conduit non au mélange mais à la compression du gaz, ce qui est lié, si le système est placé dans une enceinte thermostatée, à la perte de chaleur ΔQ et donc à la diminution d'entropie de $\Delta Q/T$. Ainsi, le théorème de Gibbs n'est pas applicable aux gaz parfaits identiques. Cela signifie que la variation d'entropie par suite du mélange de deux gaz identiques ne peut être obtenue en considérant ce mélange comme un cas limite de mélange de deux gaz différents parce que dans ce dernier cas on utilise le théorème de Gibbs qui cesse d'être valable dans le cas limite. Pour des gaz identiques, l'entropie du « mélange » obtenu réversiblement est égale non à la somme des entropies des parties mélangées, calculées dans l'hypothèse où chacune des parties occupe tout le volume V, mais à la somme de ces entropies diminuée de la quantité

$$\frac{|\Delta Q|}{T} = \frac{W}{T} = \frac{2\nu RT \ln(2V/V)}{T} = 2\nu R \ln 2,$$

où ν est le nombre de moles contenues dans chaque partie du gaz avant le mélange, lorsque le volume de chacune des parties est égal à V et celui des deux parties à $2V$.

3.29. La partie de configuration de l'entropie d'un gaz parfait constitué par N particules enfermées dans un volume V est égale à

$$S = kN \ln (V/N).$$

C'est pourquoi l'entropie des gaz A et B avant le mélange s'exprime par

$$S_{\mathrm{I}} = k \sum_{i=1}^{2} N_i \ln (V/N_i),$$

et après leur mélange par

$$S_{\mathrm{II}} = k (N_1 + N_2) \ln [2V/(N_1 + N_2)]. \qquad (1)$$

La variation d'entropie du système par suite de la diffusion isotherme, qui est un processus irréversible, a pour valeur

$$\Delta S = S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = k \sum_{i=1}^{2} N_i \ln \frac{N_i}{N_1 + N_2} + k (N_1 + N_2) \ln 2. \qquad (2)$$

Cette variation d'entropie est connue sous le nom d'*effet Gay-Lussac*. Il n'est pas difficile d'établir que pour un nombre total donné $N_1 + N_2 = 2N$

de particules dans le système, l'expression de ΔS présente un minimum lorsque $N_1 = N_2 = N$. Cette valeur minimale de ΔS est nulle. Lorsque N_1 varie de 0 à $2N$, la valeur de ΔS varie dans l'intervalle

$$0 \leqslant \Delta S \leqslant 2kN \ln 2. \tag{3}$$

Cette relation indique les limites entre lesquelles varie l'entropie dans le processus de Gay-Lussac lors d'une variation continue des pressions p_1 et p_2 des portions mélangées d'un même gaz contenant un nombre total donné de particules égal à $2N$ et elle n'a de toute évidence aucun rapport avec le paradoxe de Gibbs.

Dans l'exemple considéré, les deux portions de gaz sont constituées de mêmes particules mais diffèrent l'une de l'autre par un paramètre interne qui est la pression p. Pour toutes les valeurs du paramètre de similitude des portions de gaz

$$\eta = \frac{|p_2 - p_1|}{p_1 + p_2},$$

variant de 0 à 1, les mélanges de ces portions sont inséparables et donc le cas de $\eta = 0$ n'offre aucune particularité physique par rapport à tous les autres cas correspondant à des valeurs de η aussi petites que l'on veut.

3.30. Les gaz A et B sont des mélanges homogènes constitués par des particules C et D de gaz différents: le gaz A contient $N_1 = Nx_1$ particules de gaz C et $N_1' = Nx_2$ particules de gaz D, alors que le gaz B contient $N_2 = Ny_1$ particules de gaz C et $N_2' = Ny_2$ particules de gaz D ($x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = 1$). Comme paramètre continûment variable, caractérisant le degré de similitude de tels mélanges, prenons la quantité $\eta = |x_1 - y_1| = |x_2 - y_2|$. Pour $\eta = 0$ ($x_1 = y_1$, $x_2 = y_2$), les deux mélanges A et B sont absolument identiques alors que pour $\eta = 1 (x_1y_1 = x_2y_2 = 0)$ on a affaire à deux gaz C et D nettement différents. Avant l'enlèvement de la paroi entre les gaz A et B l'entropie du système est égale d'après le théorème de Gibbs, à la somme des entropies qu'aurait chacune des quatre portions de gaz purs constitués respectivement de N_1, N_1', N_2 et N_2' particules si elle était seule et occupait le volume V. Après l'enlèvement de la paroi l'entropie du système est égale à la somme des entropies qu'aurait chacun des gaz C et D s'il était seul et occupait le volume $2V$, c'est-à-dire à la somme de l'entropie S_{II} calculée par la formule (1) du problème précédent, de tout le gaz de l'espèce C constitué de $N_1 + N_2$ particules (obtenu par suite du processus isotherme irréversible de diffusion des particules de l'espèce C dans le cas où leurs concentrations initiales dans les gaz A et B sont différentes), et de l'entropie S_{II} de tout le gaz de l'espèce D constitué de $N_1' + N_2'$ particules (obtenu par suite du processus isotherme irréversible des particules de l'espace D). Suivant la formule (2) du problème précédent la variation d'entropie du gaz C par suite de la diffusion isotherme de ses parties s'exprime par

$$\Delta S^0 = k \sum_{i=1}^{2} N_i \ln [N_i/(N_1 + N_2) + k (N_1 + N_2) \ln 2,$$

et la variation d'entropie lors de la diffusion isotherme des portions de gaz D s'exprime par

$$\Delta S' = k \sum_{i=1}^{2} N_i' \ln [N_i' (N_1' + N_2')] + k (N_1' + N_2') \ln 2.$$

Suivant la formule (3) du problème précédent, ΔS^0 et $\Delta S'$ varient dans les intervalles:

$$0 \leqslant \Delta S^0 \leqslant k (N_1 + N_2) \ln 2, \quad 0 \leqslant \Delta S' \leqslant k (N_1' + N_2') \ln 2,$$

de sorte que l'augmentation d'entropie $S = \Delta S^0 + \Delta S'$ de tout le système qui s'est formé après la diffusion des mélanges A et B, varie en fonction de η (ou du nombre de particules de chaque espèce) dans l'intervalle

$$0 \leqslant \Delta S \leqslant 2kN \ln 2 \tag{1}$$

puisque $N_1 + N_2 + N_1' + N_2' = 2N$.

L'expression (1) est identique à la formule (3) du problème précédent. De même que dans le problème précédent, l'intervalle de variation (1) de l'entropie lors du mélange des gaz A et B est défini par l'effet Gay-Lussac de chaque espèce de particules C et D par suite de la variation de leurs concentrations dans les mélanges A et B, et de ce fait l'expression (1), tout comme la formule (3) du problème précédent, n'a aucun rapport au paradoxe de Gibbs. Cela résulte également du fait que comme dans le cas d'un mélange de deux portions d'un même gaz, le mélange de gaz A et B est impossible à séparer, que ces gaz soient identiques ($N_1 - N_2 = 0$, $N_1' - N_2' = 0$) ou différents ($N_1 - N_2 \neq 0$, $N_1' - N_2' \neq 0$). C'est pour cette raison que le théorème de Gibbs est inapplicable aux gaz A et B et ne peut être utilisé pour le calcul de l'entropie du mélange de ces gaz au moyen du théorème de Gibbs valable pour le mélange de gaz A et B différents.

En partant du résultat (1) qui indique l'intervalle de variation d'entropie ΔS lors du mélange de gaz A et B, certains auteurs arrivent à la conclusion que le paradoxe de Gibbs n'existe pas et considèrent que lorsque le paramètre de différence des gaz varie de façon continue, la variation d'entropie ΔS lors de la diffusion des gaz varie elle aussi de façon continue.

Une telle conclusion est erronée parce que, comme il a été montré plus haut, le résultat (1), de même que le résultat (3) du problème précédent, est prédéterminé par le processus de Gay-Lussac (le mélange de deux portions d'un gaz de mêmes particules mais de concentrations différentes) et n'a aucun rapport au paradoxe de Gibbs. Lors d'un mélange de gaz A et B, de même que lors d'un mélange de deux portions d'un même gaz, il n'existe pas de base physique pour le paradoxe de Gibbs, c'est-à-dire l'inséparabilité du mélange de gaz A et B seulement dans le cas où ils sont identiques (lorsque le paramètre de différence $\eta = 0$) puisque ce mélange ne peut être séparé même pour une différence aussi petite que l'on veut entre les gaz A et B.

Cet examen du mélange de gaz nous conduit à la conclusion qu'il existe deux genres tout à fait différents de mélange isotherme de gaz parfaits. Le mélange de premier genre est un mélange de deux portions de N particules chacune pour lequel la variation d'entropie est tout à fait indépendante de la différence entre les gaz (théorème de Gibbs) et est égale à

$$\Delta S = 2kN \ln 2. \tag{2}$$

Le mélange obtenu dans ce cas peut être séparé (au moyen de parois semi-perméables ou de champs extérieurs) en portions de gaz composants.

Le mélange de deuxième genre ne peut en principe être séparé en portions constitutives. A la différence du mélange de premier genre, la variation d'entropie du mélange de deuxième genre (*entropie de mélange*) dépend du degré de différence entre les propriétés des gaz mélangés, en variant dans l'intervalle (1). Le deuxième genre de mélange a été connu beaucoup plus tôt que le premier. Il a lieu lors de la détente adiabatique du gaz (de mélanges de gaz) dans le domaine contenant le même gaz (le mélange des mêmes gaz) sous une pression plus faible mais à la même température (processus de Gay-Lussac). Le mélange obtenu dans ce cas est impossible à séparer en portions initiales, et l'entropie de mélange ΔS varie de façon continue dans l'intervalle (1).

La loi régissant la variation de ΔS en fonction du paramètre de différence entre les portions de gaz est facile à établir. Soient deux volumes V égaux dont l'un renferme N_1 particules d'un gaz et l'autre $2N - N_1$ particules du même gaz. Il est évident que l'entropie du système avant l'enlèvement de la paroi

s'exprime par

$$S_{\mathrm{I}} = N_1 \ln (V/N_1) + (2N - N_1) \ln [V/(2N - N)],$$

et après l'enlèvement de la paroi séparant les volumes par

$$S_{\mathrm{II}} = 2N \ln | 2V/(2N) | = 2N \ln (V/N).$$

Ainsi, l'entropie de mélange de gaz (effet Gay-Lussac) a pour valeur

$$\Delta S = S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 2kN \{\ln [2 - N_1/N] - N_1/(2N) \ln [2N/N_1 - 1)]\}.$$

En prenant comme paramètre continu de différence entre les portions de gaz mélangés la quantité $\eta = \frac{|p_2 - p_1|}{p_1 + p_2}$, variant entre 0 et 1, on obtient

$$\Delta S = 2kN \{\ln (1 + \eta) - (1 - \eta)/2 \ln [(1 + \eta)/(1 - \eta)]\}. \quad (3)$$

Il est tout à fait évident que la variation continue de l'entropie de mélange (3) lors de la variation continue du degré de différence entre les gaz mélangés dans le processus de Gay-Lussac (c'est-à-dire dans le mélange de deuxième genre) ne contredit pas l'invariance de la grandeur (2) lors de la variation du degré de

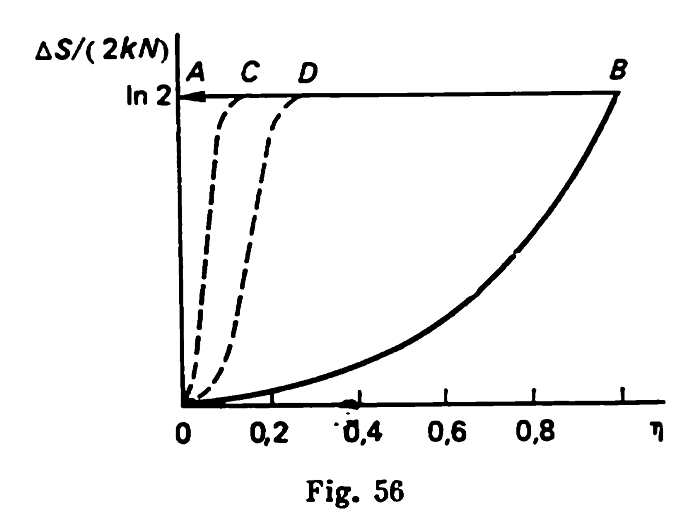


Fig. 56

différence entre les gaz dans le processus de mélange isotherme de premier genre. Le résultat (3) n'a aucun rapport à la conclusion (2) parce qu'il est valable pour un autre genre de mélange d'un même gaz. On ne peut donc pas affirmer que le choix d'un paramètre continu pour le mélange de gaz dans le processus de Gay-Lussac et l'obtention de la formule (3) nous aient permis de corriger la formule (2), d'éliminer la particularité du mélange définie par cette formule et de résoudre ainsi définitivement le paradoxe de Gibbs, c'est-à-dire de démontrer son inexistence.

Il résulte de tout ce qui précède que dans le cas général d'un mélange isotherme de gaz parfaits la courbe de variation de l'entropie de mélange ΔS en fonction du paramètre de différence entre les gaz mélangés comporte deux branches. L'une d'elles, BA [v. (2)] correspond au mélange de premier genre et l'autre, OB, [v. (3)] au mélange de deuxième genre (fig. 56).

Le mélange isotherme de portions d'un même gaz est un mélange de deuxième genre (mélange de Gay-Lussac) et non de premier genre (mélange de Gibbs). Aussi le mélange de gaz identiques ne doit-il pas être considéré comme un cas limite du mélange de deux gaz différents (séparables en gaz composants). Ce phénomène est connu sous le nom de *paradoxe de Gibbs*: *lorsqu'on passe d'un mélange de gaz (séparables à partir du mélange) dont les propriétés sont aussi voisines*

que l'on veut au mélange de portions de gaz identiques, l'entropie de mélange ΔS *subit une variation en forme de saut* [v. (2)]. La justification mathématique et physique du paradoxe de Gibbs est constituée par la différence entre les atomes des gaz mélangés. Le mélange de gaz identiques fait partie de l'ensemble des mélanges de gaz inséparables et non de l'ensemble des mélanges de gaz aussi voisins que voulus et séparables. C'est pour cette raison qu'il est porté dans une catégorie physique à part et offre une particularité spécifique qui le distingue du mélange de gaz séparable aussi voisins que l'on veut.

L'existence du mélange de Gay-Lussac et une variation continue de l'entropie de mélange ΔS dans ce cas n'excluent aucunement le mélange de Gibbs et n'ont aucun rapport au paradoxe de Gibbs. Telle est l'interprétation (ou la résolution) du paradoxe de Gibbs.

Une question se pose: est-il facile de déceler expérimentalement le paradoxe établi par Gibbs au moyen de raisonnements théoriques?

Pour répondre à cette question, examinons un exemple emprunté à la mécanique. On sait qu'un mouvement rectiligne et uniforme d'un corps ne peut exister pendant un temps illimité que dans des conditions idéalisées où d'autres corps n'exercent aucune action sur le corps en mouvement. L'influence d'autres corps (frottement, résistance, etc.), qui n'est éliminée qu'avec un certain degré de précision ne permet pas de conclure pratiquement au caractère borné de l'interprétation traditionnelle du principe d'inertie, ni à plus forte raison à l'inexistence de ce principe. La prise en compte de cette influence extérieure conduit seulement à une variation du mouvement du corps mais non à celle du principe d'inertie.

D'une manière analogue, la conclusion sur le saut d'entropie ΔS lorsqu'on passe d'un mélange de gaz d'atomes identiques à un mélange de gaz dont les atomes constitutifs diffèrent les uns des autres par un indice quelconque (paradoxe de Gibbs) n'est possible que dans des conditions idéalisées de séparation d'un mélange pour une valeur aussi petite que voulue du paramètre de différence entre les atomes des gaz mélangés.

Le fait que le « dispositif de reconnaissance » commettra pratiquement des erreurs lors de la séparation d'un mélange d'atomes ayant des propriétés voisines et que la séparation ne sera pas totale ne signifie nullement que l'interprétation traditionnelle du paradoxe de Gibbs est incorrecte et à plus forte raison que ce paradoxe n'existe pas. La prise en compte des erreurs commises par le dispositif de reconnaissance lors de la séparation des composants difficiles à discerner fait disparaître la particularité propre au mélange de gaz identiques (le dispositif ne sépare même pas complètement des atomes ayant des propriétés voisines!). Cela conduit à la conclusion sur la variation continue de ΔS en fonction du degré de différence entre les atomes mais non pas à celle sur l'inexistence du paradoxe de Gibbs qui a lieu (de même que le principe d'inertie) dans le cas limite d'absence d'erreurs du dispositif de reconnaissance (absence d'influence des corps extérieurs sur le corps en mouvement).

La valeur de ΔS déterminée en tenant compte des erreurs du dispositif de reconnaissance dépend non seulement du degré de différence entre les atomes mais aussi de la nature du dispositif lui-même. Ainsi, la mise en évidence par voie expérimentale du paradoxe de Gibbs se heurte à une certaine difficulté parce que ce paradoxe se manifeste lorsqu'on utilise un dispositif de reconnaissance absolument précis (de même qu'une détection expérimentale d'un mouvement rectiligne uniforme de durée indéfinie se heurte à la difficulté que présente l'élimination totale de l'influence d'autres corps sur ce mouvement) *).

Le comportement continu de ΔS compte tenu des erreurs du dispositif de reconnaissance s'exprime par l'intégrale des erreurs. A un dispositif plus précis

*) En thermodynamique, on considère que l'impossibilité de réaliser pratiquement telle ou telle expérience mentale n'affecte pas sa force démonstrative, si l'expérience en question n'est pas en contradiction avec les principes de la thermodynamique.

(à plus faible dispersion σ) correspond la courbe OC en traits interrompus (cela montre que le paradoxe de Gibbs ne peut être détecté qu'en se servant d'un appareil absolument précis). Cette courbe n'a rien à voir avec la courbe OB correspondant au mélange de Gay-Lussac qui ne peut être séparé en gaz composants même à l'aide d'un dispositif de reconnaissance idéal.

3.31. D'après la formule (3.41), la variation d'entropie due à la diffusion de deux gaz différents constitués de ν_1 et ν_2 moles, contenues dans les volumes V_1 et V_2 respectivement, et portés à la même température est égale à

$$S_{I} - S_{II} = \nu_1 R \ln [(V_1 + V_2)/V_1] + \nu_2 R \ln [(V_1 + V_2)/V_2].$$

Dans notre cas $V_1 = V_2 = 3$ m³, $\nu_1 = \nu_2 = \nu = 300/1{,}12$ (vu qu'à 2020 hPa et 0° C le volume occupé par une mole est égal à $1{,}12 \cdot 10^{-2}$ m³), si bien que

$$S_{II} - S_{I} = 2\nu R \ln 2 = 2 \cdot 300/1{,}12 \cdot 2 \ln 2 \approx 2891 \text{ J/K}.$$

3.32. L'entropie de ν moles de gaz parfait enfermé dans le volume V à la température T s'exprime par

$$S = \nu [C_V \ln T + R \ln (V/\nu) + S_0],$$

où S_0 est une grandeur constante pour un gaz donné, indépendante de ν.

Puisque $V/\nu = RT/p$, on a

$$S = \nu (C_p \ln T - R \ln p + S_0') \quad (S_0' = S_0 + R \ln R).$$

1. Les entropies du système avant et après le mélange ont pour expressions respectives

$$S_{I} = \nu (C_p \ln T_1 - R \ln p + S_0') + \nu (C_p \ln T_2 - R \ln p + S_0') = \\ = \nu (C_p \ln T_1 T_2 - 2R \ln p + 2S_0'),$$

$$S_{II} = 2\nu (C_p \ln T - R \ln p + S_0'),$$

où $T = (T_1 + T_2)/2$.

Aussi la variation d'entropie par suite du mélange a-t-elle pour valeur

$$\Delta S = S_{II} - S_{I} = \nu C_p (T_1 + T_2)^2/(4T_1T_2).$$

Comme $(T_1 + T_2)^2 \geqslant 4T_1T_2$, on a $\Delta S \geqslant 0$.

A une température fixe de l'une des portions de gaz (à $T_1 = C^{te}$, par exemple), la variation de la température T_2 de la deuxième portion (en supposant que le gaz parfait peut exister à toute température) entraîne une variation de ΔS dans l'intervalle

$$0 \leqslant \Delta S \leqslant \infty.$$

La valeur de ΔS est nulle à $T_1 = T_2$, lorsque après l'enlèvement de la paroi séparant les gaz aucun processus thermodynamique ne s'effectue dans le système. La variation d'entropie ΔS prend une valeur infinie à $T_1 = 0$ K et $T_2 = \infty$.

2. Les entropies du système avant et après le mélange ont pour valeurs respectives

$$S_{I} = \nu (C_p \ln T - R \ln p_1 + S_0') + \nu (C_p \ln T - R \ln p_2 + S_0') = \\ = \nu (2C_p \ln T - R \ln p_1 p_2 + 2S_0'),$$

$$S_{II} = 2\nu (C_p \ln T - R \ln p + S_0'),$$

où $p = 2p_1p_2/(p_1 + p_2)$, ce qui résulte des équations $V_1 = \nu RT/p_1$, $V_2 = \nu RT/p_2$ et $V_1 + V_2 = \nu RT (1/p_1 + 1/p_2) = 2\nu RT/p$. On peut donc écrire

$$\Delta S = S_{II} - S_{I} = \nu R \ln [(p_1 + p_2)^2/(4p_1p_2)].$$

La valeur de ΔS est minimale (nulle) pour $p_1 = p_2$ lorsque, la paroi séparant les gaz étant éliminée, le système n'est le siège d'aucune transformation thermodynamique.

3.33. Soient deux volumes égaux V dont l'un renferme N atomes de gaz parfait A et l'autre, N atomes de gaz parfait B. La température des gaz est la même.

L'énergie interne du système avant le mélange de gaz est égale à

$$U_{\text{I}} = NC_{V_1}T + U_{01} + NC_{V_2}T + U_{02}.$$

Après le mélange, chacun des gaz occupe un volume $2V$ à la température T constante, et l'énergie interne du système devient

$$U_{\text{II}} = NC_{V_1}T + U_{01} + NC_{V_2}T + U_{02},$$

la variation de l'énergie interne due au mélange isotherme de gaz étant alors $\Delta U = U_{\text{II}} - U_{\text{I}} = 0$. Ce résultat sera valable tant dans le cas de gaz différents que dans celui de gaz identiques, c'est-à-dire que la variation d'énergie interne ΔU ne subit aucun saut lors du passage d'un mélange de gaz différents à un mélange de gaz identiques.

D'une manière analogue, l'enthalpie $H = U + pV$ du système est $H_{\text{I}} = U_{\text{I}} + 2pV$ avant le mélange et $H_{\text{II}} = U_{\text{II}} + p_1 2V + p_1 2V = U_{\text{II}} + 2pV$ après le mélange puisque $p_1 = p/2$.

La variation d'enthalpie due au mélange de gaz parfaits $\Delta H = H_{\text{II}} - H_{\text{I}} = 0$, quelles que soient les propriétés des gaz mélangés. Ainsi, les fonctions d'état additives U et H d'un gaz parfait ne présentent aucune analogie avec le paradoxe de Gibbs.

3.34. Envisageons deux volumes V égaux séparés par une paroi perméable à la chaleur, dont l'un renferme N particules de gaz A et l'autre, N particules de gaz B. La densité du nombre des particules de gaz A est $n_1 = N/V$ avant le mélange et $n_2 = N/(2V)$ après le mélange. Ainsi, la densité du gaz A a diminué par suite du mélange:

$$\Delta n_1 = n_2 - n_1 = -n_1/2 \tag{1}$$

et cette diminution ne dépend ni de la nature, ni de la concentration de l'autre gaz, à condition que les gaz A et B diffèrent l'un de l'autre par un paramètre quelconque et peuvent être séparés après le mélange en portions initiales.

D'un autre côté, si les deux volumes renferment le même gaz, la densité du gaz A après l'enlèvement de la paroi sera inchangée: $n_2^0 = 2N/(2V) = n_1$. La variation de densité du gaz par suite du mélange sera nulle: $\Delta n_1^0 = n_2^0 - n_1 = 0$. Cela signifie que le mélange de deux portions d'un même gaz ne peut pas être considéré suivant la formule (1) comme un cas limite de mélange de deux gaz différents. C'est un exemple de transition dialectique de la quantité à la qualité, lorsque l'égalité quantitative des propriétés des deux gaz a pour effet de provoquer le passage en forme de saut d'une qualité (mélange à densité changée des gaz) à une autre qualité (mélange à densité inchangée des gaz).

Ce passage est tellement évident qu'il ne semble même pas inhabituel. Mais il conduit à des conséquences qui paraissent paradoxales.

Le saut de variation de densité du gaz lorsqu'on passe de son mélange avec un gaz ayant des propriétés aussi voisines que l'on veut au mélange avec un gaz identique $\Delta n = \Delta n_1^0 - \Delta n_1 = n_1/2$ est dû à ce que la densité du gaz A ne sera inchangée que dans le cas limite d'un mélange de gaz identiques et qu'elle sera deux fois plus grande lorsque le gaz A est mélangé avec un gaz aussi voisin que voulu. Cet effet, qui apparaît lorsqu'un gaz diffère d'un autre aussi voisin que l'on veut *), n'est pas lié au caractère à la fois corpusculaire et ondulatoire du

*) Ainsi, le mélange de gaz identiques est physiquement séparé des mélanges de gaz quelconques. Si l'on tient compte du fait qu'il est difficile de distinguer expérimentalement des gaz voisins, il est évident que le saut de densité

mouvement des particules. Son origine est compréhensible et on doit en tenir compte lorsqu'on détermine les variations de fonctions thermodynamiques du gaz lors du passage du mélange de gaz différents à celui de gaz identiques.

Il est également clair que la variation en forme de saut Δn de la densité n'est pas liée à la discontinuité de la différence entre les atomes de gaz mélangés et qu'elle se manifeste que la différence entre les gaz soit continue ou discontinue.

Notons qu'en plus de ce type de mélange il est également possible de réaliser un mélange de gaz thermodynamiquement différents pour lequel la variation de la densité du gaz A dépend de la densité du gaz B. En effet, supposons que les volumes V renferment des gaz de mêmes atomes sous des pressions différentes (ou un mélange de gaz C et D de différentes concentrations) et que la différence thermodynamique entre ces gaz se détermine par un paramètre η (la différence de pression relative, par exemple). Dans ce cas, les densités du gaz A avant et après le mélange sont égales respectivement à $n_1 = N/V$ et $n_2 = (N + N')/(2V)$, où N' est le nombre d'atomes de gaz B.

La variation de densité du gaz A par suite du mélange a pour valeur

$$\Delta n_1 = n_2 - n_1 = (N' - N)/(2V). \tag{2}$$

Cette variation est une fonction continue du paramètre de différence thermodynamique entre les gaz A et B ($\eta \sim N' - N$) et ne présente aucun saut lorsqu'on passe du mélange de gaz thermodynamiquement différents ($N' \neq N$) au mélange de gaz identiques ($N' = N$).

Le mélange de ce deuxième type a lieu dans le cas où les gaz mélangés ne peuvent pas être séparés (en totalité ou en partie) en portions initiales. Dans un tel mélange de gaz, continu en densité, les autres fonctions thermodynamiques du gaz ne subissent pas non plus de variations discontinues.

Il est tout à fait évident que l'existence du mélange de deuxième espèce n'exclut pas le mélange de première espèce décrit plus haut et qu'il convient de ne pas les confondre l'un avec l'autre.

Examinons maintenant le paradoxe de Gibbs dans le cas d'un gaz faiblement dégénéré en utilisant à cet effet l'expression de son entropie indiquée dans l'énoncé du problème. L'entropie des gaz A et B de masses atomiques m_1 et m_2 avant le mélange s'exprime par

$$S_{\mathrm{I}} = 2kN\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right], \tag{3}$$

et après leur mélange isotherme, par

$$S_{\mathrm{II}} = 2kN\left[\ln\frac{2V}{N} + \frac{\delta}{128}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right]. \tag{4}$$

Dans le cas de mélange isotherme de gaz aussi voisins que l'on veut ($m_2 = m_1 = m$), on a

$$S'_{\mathrm{II}} = 2kN\left[\ln\frac{2V}{N} + \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right], \tag{5}$$

$$\Delta S' = S'_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 2kN\left[\ln 2 - \frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

---

du gaz considéré ne sera pas observé. Mais cela n'élimine aucunement les conséquences théoriques qui sont tirées dans le cas idéal où il est parfaitement possible d'établir la différence entre les gaz aussi voisins que voulus (saut de densité du gaz, paradoxe d'Einstein, paradoxe de Gibbs et autres).

D'un autre côté, suivant les lois de la thermodynamique, l'entropie de deux portions égales d'un même gaz ($m_2 = m_1 = m$) a pour valeur

$$S_{II}^0 = 2kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}} \right], \tag{6}$$

ce qui diffère du résultat (5). Cela signifie que dans la formule (4) il est inadmissible de passer directement à la limite $m_2 = m_1 = m$ parce que cette formule ne tient pas compte du saut de densité du gaz qui se produit lors d'un tel passage à la limite.

Pour pouvoir trouver à l'aide de la formule (4) l'entropie du système dans le cas limite de mélange de gaz identiques, il faut, d'après ce qui précède, y remplacer la densité N/V par $2N/V$ lorsqu'on passe à la limite $m_2 = m_1 = m$. On obtient alors

$$S_{II}^0 = \lim_{\substack{m_2 = m_1 = m \\ N/V \to 2N/V}} S_{II} = 2kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}} \right].$$

Il en résulte que la variation d'entropie due au mélange de gaz identiques s'exprime par

$$\Delta S^0 = S_{II}^0 - S_I = 0$$

et que le passage du mélange de gaz aussi voisins que voulus au mélange de gaz identiques dégénérés fait subir à la variation d'entropie un saut

$$\Delta S = \Delta S' - \Delta S^0 = 2kN \left[\ln 2 - \frac{\delta}{64} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}} \right], \tag{7}$$

ce qui exprime le paradoxe de Gibbs pour un gaz parfait faiblement dégénéré. Dans le cas classique ($h \to 0$), la valeur du saut est indépendante de la nature du gaz:

$$\Delta S = 2kN \ln 2. \tag{8}$$

Ainsi, le paradoxe de Gibbs a lieu aussi bien dans le cas quantique que dans le cas classique, mais si dans le domaine quantique la variation d'entropie due au mélange de gaz dépend de leur nature, dans le cas classique cette dépendance disparaît.

Comme il a été indiqué au § 16, on rencontre dans la littérature un point de vue suivant lequel le paradoxe de Gibbs est lié à une différence discrète entre les gaz mélangés. Le paradoxe de Gibbs est réduit à un saut qui caractérise le comportement de ΔS lorsque les paramètres de différence des gaz se rapprochent de façon continue. Or, dans le monde physique réellement existant, la différence entre les gaz se détermine par le fait que leurs atomes se distinguent par un nombre quantique discontinu quelconque (charge électrique, nombre de nucléons, etc.) qui ne peut varier de façon continue en raison du sens même de la notion de discontinuité. En supposant une variation continue des différences entre les gaz, nous entrons en contradiction avec les lois de la physique et sommes finalement conduits au paradoxe de Gibbs: « Si nous passons au cas limite d'un mélange de molécules identiques, la formule (8) restera inchangée. C'est absurde, parce qu'après l'enlèvement de la paroi séparant les gaz constitués par des molécules absolument identiques aucun processus de diffusion ne peut se produire. Cela signifie que *le passage à la limite est ici inadmissible.* Il contredit l'atomisme de la matière et le fait qu'entre les atomes de nature différente (par exemple, entre les atomes de H et He) il n'y a aucun passage continu » [36]. Ainsi, suivant ce point de vue, la valeur de l'entropie S_{II}^0 après le mélange de gaz identiques ne peut pas être obtenue au moyen de la formule (4), le passage $m_2 \to m_1$ étant illégitime du fait que m varie de façon discontinue.

Dans le cas quantique, ΔS dépend de la valeur de la différence entre les gaz (de la différence entre les masses de leurs atomes), ce qui permet de définir le passage au mélange de gaz identiques comme un pas « illégitime ». Dans le cas classique, l'expression de ΔS ne fait intervenir aucune grandeur caractérisant la différence entre les gaz. Cela signifie évidemment que la valeur du saut ΔS ne dépend pas du mode de variation du paramètre de différence entre les gaz, qu'il soit discontinu ou continu. Pourtant les partisans du point de vue examiné prétendent dans ce cas que les lois macroscopiques mêmes de la thermodynamique reflètent la structure discrète du monde microscopique, de sorte que le passage continu aux gaz identiques est en contradiction avec la thermodynamique [37]. Nous avons montré plus haut comment on peut obtenir à l'aide de la formule (4) l'entropie S^0_{II} après le mélange de gaz identiques, c'est-à-dire tenir compte du saut de densité du gaz A qui se produit lors du passage aux gaz identiques, sans quoi la formule (4) n'est pas applicable au cas d'un mélange de gaz identiques. Pourtant les partisans du point de vue de la différence discontinue entre les gaz expliquent cette impossibilité d'application de la formule (4) par l'illégalité du passage continu à la limite de $m_2 = m_1$, puisque dans la nature il est impossible d'obtenir des gaz aussi voisins que l'on veut.

Certes, si la variation du paramètre de similitude des gaz à mélanger est discontinue, l'entropie de mélange subit une variation en forme de saut et le passage du mélange de gaz aussi voisins que voulus au mélange de gaz identiques s'accompagne d'un saut ΔS_g. Toutefois, premièrement, la prise en compte de la variation discontinue de la différence entre les gaz mélangés ne permet pas d'obtenir à partir de l'expression (4) l'entropie S^0_{II} après le mélange de gaz identiques et deuxièmement, ΔS_g n'est pas le saut d'entropie qui exprime le paradoxe de Gibbs. En effet, en déterminant à l'aide des formules (3) et (4) l'entropie de mélange ΔS^n des gaz aussi voisins que possible ($m_1 = m$, $m_2 = 2m$) et en utilisant l'expression donnant l'entropie de mélange de gaz identiques $\Delta S^0 = 0$, on trouve que le saut d'entropie de mélange $\Delta S_g = \Delta S^n - \Delta S^0$ a pour valeur

$$\Delta S_g = 2kN \left[\ln 2 - \frac{\delta}{128} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}} (1 + 2^{3/2}) \right].$$

On voit que le saut d'entropie de mélange ΔS_g dû à la variation discontinue de la différence entre les gaz quantiques mélangés n'est pas égal au saut d'entropie de mélange (7) qui se produit dans le cas d'un rapprochement continu des paramètres de différence entre les gaz et exprime le paradoxe de Gibbs. De ce qui précède il résulte que le paradoxe de Gibbs n'est pas lié à la discontinuité de la différence entre les gaz mélangés, mais a pour origine le saut de densité du gaz lorsqu'on passe du mélange de gaz aussi voisins que possible au mélange de gaz identiques. La discontinuité de la différence entre les gaz mélangés n'a rien à voir avec l'origine du paradoxe de Gibbs, et l'existence de ce paradoxe ne reflète aucunement la nature discontinue du monde microscopique et n'affecte pas la validité des lois de la thermodynamique. Aussi pour résoudre le paradoxe de Gibbs considère-t-on le cas idéalisé de réalisation d'une différence aussi petite que voulue entre les gaz.

Passons maintenant au paradoxe d'Einstein. Dans son premier ouvrage consacré à la théorie quantique des gaz parfaits Einstein a attiré l'attention sur un paradoxe auquel conduit cette théorie. Il consiste en ce qu'un mélange de gaz dégénérés constitués de N_1 atomes de masse m_1 et N_2 atomes de masse m_2 (qui diffère aussi peu que l'on veut de la masse m_1) a, à une température donnée, une pression différente de celle qui existe dans un gaz ordinaire contenant $N_1 + N_2$ atomes, possédant pratiquement la même masse d'atomes et occupant le même volume.

Dans cet ouvrage Einstein écrivait qu'il n'avait pas réussi à résoudre ce paradoxe. Mais dans son mémoire suivant sur la théorie des gaz parfaits il a noté que ce paradoxe était dû aux propriétés ondulatoires des particules microscopi-

ques. On sait que l'interférence des ondes ne se produit que si les ondes et leurs vitesses de propagation sont absolument identiques. Les ondes de de Broglie ne satisfont à cette condition que dans le cas où elles sont associées aux atomes de masse identique et ont la même vitesse. Ainsi, l'interaction d'interférence ne s'observe qu'entre les atomes identiques et disparaît lorsque les gaz mélangés sont de nature même très peu différente. C'est là que réside d'après Einstein la cause physique du paradoxe observé. Plus tard I. E. Tamm a utilisé la même idée d'interférence des ondes de de Broglie pour expliquer le paradoxe de Gibbs. Un peu plus tard E. Schrödinger écrivait dans son livre *La thermodynamique statistique* qu'on considérait toujours que le paradoxe de Gibbs avait un sens profond, mais qu'il était difficile de supposer qu'il était lié à quelque chose d'extrêmement important et tout à fait nouveau.

Or, la cause physique réelle tant du paradoxe d'Einstein que de celui de Gibbs est, comme nous le verrons, non la nature ondulatoire des microparticules mais la variation en forme de saut de la densité du gaz lorsqu'on passe de son mélange avec un gaz aussi voisin que voulu à son mélange avec un gaz identique. Ce saut se produit tant dans le mélange de gaz quantiques que dans celui de gaz parfaits classiques. Il est vrai que le paradoxe d'Einstein n'existe que dans le cas quantique, et on peut, à ce qu'il semble, le lier au caractère ondulatoire du mouvement des particules. Or, même dans le cas quantique, si l'on ne tient pas compte du saut de densité du gaz lors du passage au mélange de gaz identiques et si l'on ne sépare pas physiquement ce type de mélange, on obtient pour l'énergie interne du mélange de ces gaz une expression qui est en contradiction avec la thermodynamique. Pour ce qui est du paradoxe de Gibbs, il se manifeste aussi bien dans le domaine quantique qu'à la limite classique et n'a donc rien à voir avec l'interférence des ondes de de Broglie et ne contient rien d'extrêmement important ni de tout à fait nouveau (par rapport à la physique classique).

En faisant usage de la relation bien connue valable pour les gaz parfaits

$$pV = {}^2/_3\, U,$$

où p est la pression du gaz occupant un volume V et U, son énergie interne, énonçons le *paradoxe d'Einstein* sous la forme suivante: *la variation d'énergie interne ΔU dans un mélange isotherme de gaz parfaits dégénérés, bien qu'elle dépende de la nature des gaz mélangés, subit un saut lorsqu'on passe du mélange de gaz aussi voisins que voulus au mélange de gaz identiques.*

L'énergie interne d'un gaz parfait faiblement dégénéré constitué de N particules, occupant le volume V à la température T, a pour expression

$$U=\frac{3}{2}NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Supposons que les masses des atomes de gaz A et B sont respectivement m_1 et m_2 et que le paramètre de différence entre les gaz $\eta=\frac{|m_1-m_2|}{m_1+m_2}$ $(0\leqslant\eta\leqslant1)$. Dans ce cas, l'énergie interne du système avant le mélange de gaz s'exprime par

$$U_{\mathrm{I}}=3NkT\left[1+\frac{\delta}{32}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}}+\frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right],$$

et après le mélange, lorsque chacun des gaz occupe le volume $2V$, par

$$U_{\mathrm{II}}=3NkT\left[1+\frac{\delta}{64}\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}}+\frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right]. \qquad (9)$$

On voit que la variation de l'énergie interne du système par suite du mélange isotherme de gaz a pour valeur

$$\Delta U = U_{II} - U_I = -\frac{3\delta}{64} \frac{N^2h^3}{V\pi^{3/2}(kT)^{1/2}} \left(\frac{1}{m_1^{3/2}} + \frac{1}{m_2^{3/2}}\right). \quad (10)$$

Cette expression montre que la variation ΔU due au mélange de gaz dégénérés dépend de leur nature.

Pour un mélange de gaz aussi voisins que l'on veut ($m_2 \approx m_1 = m$), on a

$$U'_{II} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

$$\Delta U' = U'_{II} - U_I = -\frac{3\delta}{32} \frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}}.$$

Dans la formule (9) il est impossible de passer directement à la limite $m_2 = m_1 = m$, parce qu'elle ne tient pas compte du saut de densité des gaz lors du passage à la limite.

Pour pouvoir trouver à l'aide de la formule (9) l'énergie interne U^0_{II} du système dans le cas limite de mélange de gaz identiques, il faut, au passage à la limite $\eta = 0$, remplacer la densité N/V par $2N/V$. On obtient alors conformément aux lois de la thermodynamique

$$U^0_{II} = \lim_{\substack{\eta=0 \\ \frac{N}{V} \to \frac{2N}{V}}} U_{II} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{16} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Il en résulte que la variation de l'énergie interne due au mélange de gaz identiques est $\Delta U^0 = U^0_{II} - U_I = 0$ et que la variation de l'énergie interne de gaz parfaits dégénérés subit, lors du passage d'un mélange de gaz aussi voisins que l'on veut au mélange, de gaz identiques, une variation en forme de saut égale à

$$\Delta U' - \Delta U^0 = -\frac{3\delta}{32} \frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}},$$

ce qui exprime le paradoxe d'Einstein.

Pour un gaz de Bose ce saut a pour valeur

$$\Delta U = \frac{3}{32} \frac{N^2h^3}{V(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}},$$

et le saut de pression est égal à

$$\Delta p = \frac{3}{2} \frac{\Delta U}{V} = \frac{9}{64} \frac{N^2h^3}{V^2(\pi m)^{3/2}(kT)^{1/2}}.$$

Il résulte de tout ce qui précède que le paradoxe d'Einstein, de même que celui de Gibbs, a son origine dans la variation en forme de saut de pression du gaz lorsqu'on passe de son mélange avec un gaz aussi voisin que voulu au mélange avec un gaz identique. La prise en compte de ce saut permet d'expliquer les paradoxes d'Einstein et de Gibbs.

Dans le cas classique ($h \to 0$) le saut ΔU est nul, c'est-à-dire que le paradoxe d'Einstein n'a pas d'analogue classique. Cela est dû à l'indépendance de l'énergie interne d'un gaz parfait classique à l'égard de sa densité N/V. A la différence de U, la densité d'énergie interne de ce gaz $u = U/V$ dépend de la densité du gaz et de ce fait subit une variation en forme de saut lorsqu'on passe d'un

mélange de gaz voisins à un mélange de gaz identiques. Cela prouve de manière convaincante que les paradoxes de Gibbs et d'Einstein ne sont pas liés à la variation discontinue de la différence entre les gaz. Dans le cas contraire, on devrait conclure que, pour déterminer la variation de l'énergie interne d'un gaz parfait, le passage continu aux gaz identiques est admissible, alors que pour déterminer la variation de la densité de son énergie interne un tel passage est contraire aux lois de la physique.

Notons qu'en général, les grandeurs thermodynamiques indépendantes de la densité du gaz parfait ne subissent pas de saut lors du passage du mélange de gaz différents au mélange de gaz identiques; quant aux grandeurs thermodynamiques qui dépendent de la densité du gaz, elles subissent un tel saut par suite d'un saut correspondant de densité.

Examinons la variation de l'énergie interne et de l'entropie dans le cas du mélange isotherme de deuxième type de gaz faiblement dégénérés, lorsque les gaz A et B mélangés ne peuvent en principe être séparés.

Dans le cas le plus simple d'un tel mélange, les gaz A et B diffèrent thermodynamiquement l'un de l'autre par la densité. Soient N_1/V et N_2/V les densités respectives des gaz A et B, $N_1 + N_2 = 2N$, le nombre total d'atomes et $\eta = \frac{|N_1-N_2|}{N_1+N_2}$ $(0 \leqslant \eta \leqslant 1)$, le paramètre de différence (de similitude) entre les gaz.

Avant le mélange l'énergie interne et l'entropie de tels gaz ont respectivement pour valeurs

$$U_{\mathrm{I}} = \frac{3}{2} kT \sum_{i=1}^{2} N_i \left[1 + \frac{\delta}{16} \frac{N_i h^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

$$S_{\mathrm{I}} = k \sum_{i=1}^{2} N_{\mathrm{I}} \left[\ln \frac{V}{N_i} + \frac{\delta}{32} \frac{N_i h^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Après le mélange, lorsque le gaz constitué de $2N$ atomes occupe le volume $2V$, l'énergie interne et l'entropie du système s'expriment par

$$U_{\mathrm{II}} = 3NkT \left[1 + \frac{\delta}{16} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right],$$

$$S_{\mathrm{II}} = 2kN \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

Les variations de l'énergie interne et de l'entropie par suite du mélange sont respectivement égales à

$$\Delta U = U_{\mathrm{II}} - U_{\mathrm{I}} = -\frac{3\delta}{16} \eta^2 \frac{N^2 h^3}{V(\pi m)^{3/2} (kT)^{1/2}},$$

$$\Delta S = S_{\mathrm{II}} - S_{\mathrm{I}} = 2kN \left[\ln(1+\eta) - \frac{1-\eta}{2} \ln \frac{1+\eta}{1-\eta}\right] - \frac{\delta}{16} \eta^2 \frac{kN^2 h^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}.$$

Une variation continue des densités des gaz A et B, c'est-à-dire de leur paramètre de similitude η, lors du mélange produit une variation continue de ΔU et ΔS des gaz quantiques dans les intervalles respectifs

$$0 \leqslant \Delta U \leqslant -\frac{3\delta}{16} \frac{N^2 h^3}{V(\pi m)^{3/2} (kT)^{1/2}},$$

$$0 \leqslant \Delta S \leqslant 2kN \left[\ln 2 - \frac{\delta}{32} \frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right].$$

On voit que les variations ΔU et ΔS dans les cas limites ($\eta = 0$ et $\eta = 1$) du mélange de deuxième type ne sont pas égales aux variations données par les expressions (10) et (7) pour des cas limites correspondants du mélange de premier type.

Comme cela a été dit plus haut, la cause physique des paradoxes d'Einstein et de Gibbs est le saut de densité du gaz lors du passage d'un mélange de gaz aussi voisins que l'on veut (pouvant être séparés du mélange) à un mélange de gaz identiques (qui ne peuvent pas être séparés après le mélange), lorsque le mélange de ces derniers est physiquement porté dans une catégorie à part.

Dans le cas du mélange de deuxième type une telle cause physique n'existe pas, de sorte que les variations continues de ΔU et ΔS qui se produisent dans un tel mélange n'ont aucun rapport ni au paradoxe d'Einstein, ni au paradoxe de Gibbs.

3.35. Le paradoxe d'Einstein que nous avons analysé au problème précédent s'observe lors d'un mélange isotherme de gaz parfaits quantiques. Lors d'un mélange adiabatique de tels gaz ce paradoxe n'existe pas. Mais on observe dans ce cas un nouveau paradoxe qui consiste en une variation sous forme de saut de la température lorsqu'on passe d'un mélange adiabatique de gaz parfaits quantiques aussi voisins que l'on veut à un mélange de gaz identiques.

En effet, considérons un mélange adiabatique de gaz faiblement dégénérés A et B, constitués chacun de N particules de masses respectives m_1 et m_2, occupant des volumes égaux V séparés par une paroi perméable à la chaleur et ayant donc la même température T_0.

Avant le mélange l'énergie interne des gaz a pour valeur

$$U_{\rm I} = 3NkT_0\left[1+\frac{\delta}{32}\,\frac{Nh^3}{V(\pi kT_0)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}}+\frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right].$$

Après l'enlèvement de la paroi et le mélange adiabatique, lorsque chacun des gaz occupe le volume $2V$, l'énergie interne du système étant inchangée, la température T des gaz prendra une autre valeur et l'expression de l'énergie interne du mélange devient

$$U_{\rm II} = 3NkT\left[1+\frac{\delta}{64}\,\frac{Nh^3}{V(\pi kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{m_1^{3/2}}+\frac{1}{m_2^{3/2}}\right)\right]. \qquad (1)$$

Pour un mélange adiabatique de gaz aussi voisins que l'on veut ($m_2 \approx \approx m_1 = m$), on obtient

$$U'_{\rm I} = 3NkT_0\left[1+\frac{\delta}{16}\,\frac{Nh^3}{V(\pi mkT_0)^{3/2}}\right],$$

$$U'_{\rm II} = 3NkT\left[1+\frac{\delta}{32}\,\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right]. \qquad (2)$$

La variation de température $T - T_0$ qui en résulte se détermine à partir de la condition $U'_{\rm II} = U'_{\rm I}$, c'est-à-dire à partir de l'équation

$$T-T_0 = \frac{\delta}{32}\,\frac{Nh^2}{V(\pi mk)^{3/2}}\left(\frac{2}{\sqrt{T_0}}-\frac{1}{\sqrt{T}}\right). \qquad (3)$$

Dans le cas limite d'un mélange adiabatique de deux portions de gaz identique ($m_2 = m_1 = m$), l'expression donnant l'énergie interne du système se déduit de la formule (1) en tenant compte du saut de densité qui se produit dans ce cas:

$$U^0_{\rm II} = \lim_{\substack{m_2 = m_1 = m \\ N/V \to 2N/V}} U_{\rm II} = 3NkT\left[1+\frac{\delta}{16}\,\frac{Nh^3}{V(\pi mkT)^{3/2}}\right]. \qquad (4)$$

La formule (4) montre que dans le mélange adiabatique de deux portions égales d'un même gaz la température reste inchangée comme il fallait s'y attendre.

Ainsi, lors du passage d'un mélange adiabatique de gaz parfaits quantiques aussi voisins que l'on veut à un mélange adiabatique de gaz identiques, la température subit une variation en forme de saut déterminé par l'équation (3). Ce paradoxe de la température observé lors du mélange adiabatique de gaz parfaits quantiques a pour origine le saut de densité du gaz qui se produit lorsqu'on passe du mélange de gaz aussi voisins que voulus au mélange de gaz identiques.

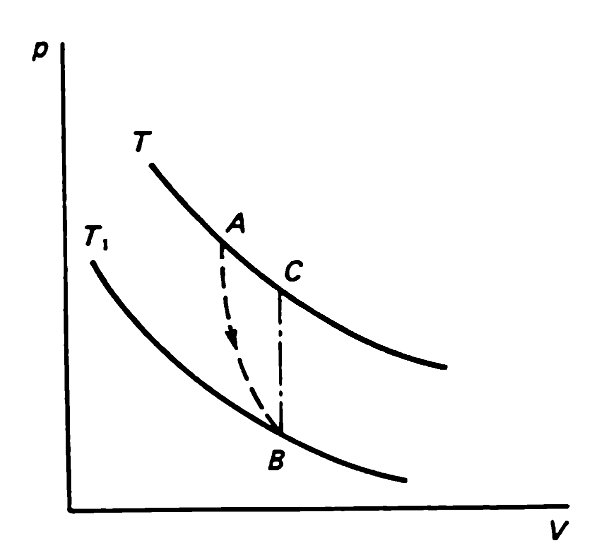


Fig. 57

Quant à la variation de température lors du mélange de gaz parfaits quantiques, c'est un effet purement quantique.

Il n'est pas difficile de s'assurer que dans le mélange de deuxième type, lorsque la densité de gaz varie de façon continue, la variation de température lors du mélange adiabatique de gaz parfaits quantiques varie elle aussi de façon continue lorsqu'on passe au mélange de gaz identiques.

Notons qu'à la différence du paradoxe d'Einstein qui n'existe pas dans le mélange adiabatique de gaz dégénérés, le paradoxe de Gibbs s'observe également dans ce cas.

3.36. La détente du gaz dans le vide étant un processus irréversible bien qu'adiabatique, l'entropie du gaz augmente ($\Delta S = S_2 - S_1 > 0$). En tenant compte du fait que l'entropie est une fonction d'état univoque, on peut trouver la variation d'entropie ΔS dans un processus irréversible, en faisant passer le système de son état initial à l'état final par une transformation équilibrée quelconque et en calculant ΔS dans cette transformation. Dans le cas considéré, on peut prendre une transformation isotherme, parce que les températures aux états initial et final sont égales (vu que les énergies internes, qui ne dépendent pas du volume du gaz, sont égales). On obtient donc

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dU + p\,dV}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

3.37. Selon le second principe, de l'univocité de l'entropie il résulte que dans une transformation équilibrée isotherme et fermée (c'est-à-dire avec un seul thermostat) le travail produit pendant le cycle est nul. Toutefois, si on utilise dans le cycle une transformation hors d'équilibre, on peut réaliser avec un seul thermostat une transformation fermée avec un travail non nul mais obligatoirement négatif. En effet, supposons qu'à l'état initial le système soit porté à la température T du thermostat (état A de la figure 57). Isolons le système et faisons lui subir une détente adiabatique jusqu'à la température T_1 (état B). Puis, mettons le système en contact thermique avec le thermostat. Sa température reprendra la valeur précédente T (tronçon BC). En faisant subir au système une compression isotherme, on peut le faire revenir à l'état initial. Comme le montre le parcours du contour sur le diagramme, le travail du cycle sera négatif.

3.38. L'échange de chaleur entre les corps portés à des températures différentes est un processus non statique (irréversible). Pour calculer la variation d'entropie du système qui en résulte, effectuons l'échange de chaleur par voie équilibrée.

Supposons que les températures des corps ne varient pas, vu que l'échange de chaleur est de courte durée. Prenons pour fluide moteur du système considéré une mole de gaz parfait. Soient V_1 le volume initial de ce gaz et T_1 sa température (état *1*). Pendant le contact thermique du gaz avec le premier corps et sa détente isotherme jusqu'au volume V_2 (état *2*), le gaz emprunte au corps une quantité de chaleur $Q = RT_1 \ln (V_2/V_1)$. En subissant une détente adiabatique, le gaz atteint la température T_2 tout en occupant le volume V_3 (état *3*). En mettant le gaz en contact avec le deuxième corps et en lui faisant subir une compression adiabatique jusqu'au volume V_4 (état *4*), nous fournissons au deuxième corps la même quantité de chaleur $Q = RT_2 \ln (V_3/V_1)$. Maintenant, si le gaz est remis à l'état initial *1*, la variation de son entropie sera nulle, tandis que la variation de l'entropie du système sera égale à sa variation lors du processus irréversible d'échange de chaleur dû au contact thermique de courte durée. Puisque le passage du gaz de l'état *1* à l'état *4* s'est fait par voie équilibrée (réversible), la variation d'entropie de tout le système isolé (constitué par les deux corps et le gaz) est nulle dans ce processus. Cela signifie que la variation d'entropie ΔS des corps lors de leur contact thermique et de l'échange de chaleur est égale à la variation d'entropie du gaz par suite de son passage équilibré de l'état *4* à l'état *1*, c'est-à-dire que

$$\Delta S = S_1 - S_4 = C_V \ln (T_1/T_2) + R \ln (V_1/V_4).$$

En tenant compte des formules pour Q obtenues plus haut

$$-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}=R \ln \frac{V_1}{V_2}\frac{V_3}{V_4}=R \ln \frac{V_3}{V_2}+R \ln \frac{V_1}{V_4},$$

on a

$$R \ln \frac{V_1}{V_4}=-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}-R \ln \frac{V_3}{V_2}.$$

$$\Delta S=-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}+C_V \ln \frac{T_1}{T_2}-R \ln \frac{V_3}{V_2}.$$

Puisque les états *2* et *3* se situent sur une même adiabatique, on peut écrire

$$T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1}, \quad \ln\frac{V_3}{V_2}=\frac{1}{\gamma-1}\ln\frac{T_1}{T_2}.$$

$$C_V \ln \frac{T_1}{T_2}-R \ln \frac{V_3}{V_2}=\left(C_V-\frac{R}{\gamma-1}\right) \ln \frac{T_1}{T_2}=0,$$

parce que $C_V - R/(\gamma - 1) = 0$.

Ainsi, la variation d'entropie par suite d'un contact thermique de courte durée entre deux corps aux températures différentes vaut la somme des variations des entropies de ces corps:

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=-\frac{Q}{T_1}+\frac{Q}{T_2}=Q\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right). \tag{1}$$

Cela ne signifie pourtant pas que $\Delta S_1 = -Q/T_1$ et $\Delta S_2 = Q/T_2$, comme il est affirmé dans beaucoup de manuels de thermodynamique lors de l'établissement de la formule (1), parce que ces égalités ne sont valables que pour un échange de chaleur en équilibre.

La formule (1) aura évidemment la même forme aussi pour $\Delta S_1 = -Q/T_1 - \alpha$ et $\Delta S_2 = Q/T_2 + \alpha$ où $\alpha \neq 0$.

La détermination de la variation d'entropie de chacun des corps lors d'un échange de chaleur hors d'équilibre exige que l'on connaisse leurs états initiaux et finaux.

3.39. Suivant le second principe, on a pour les processus hors d'équilibre

$$\delta Q_{\text{h.e}} - \delta Q = \delta W_{\text{h.e}} - \delta W < 0.$$

Cette relation signifie qu'un état qui peut être atteint à partir d'un état donné est adiabatiquement en équilibre ($\delta Q = 0$) et qu'un état qui ne peut être atteint est adiabatiquement hors d'équilibre ($\delta Q_{\text{h.e}} = 0$), parce que dans ce cas $\delta Q_{\text{h.e}} - \delta Q = 0$. C'est pourquoi, si le système passe de l'état *1* à l'état *2* par une voie adiabatique équilibrée, en effectuant un travail $\delta W_{12} = -\mathrm{d}U$, le passage adiabatique hors d'équilibre du système de l'état *1* n'est possible qu'à un certain état *3* différent de l'état *2*; dans ce cas il est parfaitement possible que $(\delta W_{13})_{\text{h.e}} = -\mathrm{d}U$ et donc $\delta W_{12} = (\delta W_{13})_{\text{h.e}}$, mais cela ne contredit nullement l'inégalité $\delta W_{12} > (\delta W_{12})_{\text{h.e}}$ déduite du second principe.

3.40. D'après le principe de Boltzmann $S = f(W)$. Si le système se compose de deux parties, on a $S_1 = f(W_1)$ et $S_2 = f(W_2)$, si bien que, l'entropie étant une fonction additive, $S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2) = f(W)$.

Pour des systèmes indépendants l'un de l'autre, $W = W_1 W_2$, de sorte que pour la détermination de $f(W)$ on obtient une équation fonctionnelle

$$f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 W_2),$$

dont la dérivation par rapport à W_1 et W_2 donne

$$f'(W_1) = f'(W_1 W_2)\, W_2 \quad f'(W_2) = f'(W_1 W_2)\, W_1,$$

d'où

$$f'(W_1)/f'(W_2) = W_2/W_1, \quad W_1 f'(W_1) = W_2 f'(W_2) = k,$$

où k est une constante.

Après l'intégration de cette équation on obtient la relation

$$S = k \ln W$$

qui traduit le *principe de Boltzmann*.

Pour déterminer la valeur de la constante k on applique l'équation obtenue à un cas particulier quelconque, par exemple au gaz parfait; il se trouve qu'elle est égale à la constante de Boltzmann ($k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

3.41. La variation de l'entropie totale des deux corps sera égale à

$$\Delta S = \frac{1}{300} - \frac{1}{301} = \frac{1}{9} \cdot 10^{-11} \text{ J/K}.$$

Suivant le principe de Boltzmann $\Delta S = k \ln (W_2/W_1)$, où W_1 est la probabilité de l'état initial des deux corps et W_2, la probabilité de leur état final dans le processus considéré. On a donc

$$W_2 = W_1 e^{\Delta S/k} = W_1 e^{10^{12}/12},$$

c'est-à-dire que la probabilité du deuxième état est un nombre infiniment plus grand que la probabilité du premier état, si bien que lorsque deux corps sont mis en contact, la chaleur passe du corps plus chaud au corps moins chaud pratiquement dans tous les cas. Parmi les $W_2/W_1 \approx 1000^{10^{10}}$ cas, la chaleur passe une seule fois en moyenne du corps moins chaud au corps plus chaud. On voit que la probabilité du passage de la chaleur dans le sens exigé par la thermodynamique ne diffère pratiquement pas de la certitude.

Mais le résultat ne sera pas le même si la quantité de chaleur passée est beaucoup inférieure à 10^{-7} J. Dans le cas de $\Delta Q = 1{,}2 \times 10^{-16}$ J, on obtient $W_2/W_1 = e = 2{,}7$, c'est-à-dire que le passage d'une telle quantité de chaleur

du corps froid au corps chaud sera toujours plus rare que le passage inverse, mais les fréquences de ces passages sont du même ordre de grandeur.

3.42. Par définition, $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = W/Q_1$, $\varphi = Q_1/W$, $\psi = Q_2/W$. Pour le cycle de Carnot $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$. Pour le cycle de Carnot inversé $\varphi = T_1/(T_1 - T_2)$ et $\psi = T_2/(T_1 - T_2)$. Il est facile de voir que la variation de la température supérieure influe tant sur φ que sur ψ, de même que sur η, mais dans une mesure moindre que la variation de la température inférieure:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial T_1} = -\frac{T_2}{(T_1 - T_2)^2}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial T_2} = \frac{T_1}{(T_1 - T_2)^2},$$

$$\left|\frac{\partial\varphi}{\partial T_1}\right| < \left|\frac{\partial\varphi}{\partial T_2}\right|, \quad \frac{\partial\psi}{\partial T_1} = -\frac{T_2}{(T_1 - T_2)^2}, \quad \frac{\partial\psi}{\partial T_2} = \frac{T_1}{(T_1 - T_2)^2},$$

d'où

$$\frac{\partial\varphi}{\partial T_1} = \frac{\partial\psi}{\partial T_1}, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial T_2} = \frac{\partial\psi}{\partial T_2} \left|\frac{\partial\psi}{\partial T_1}\right| < \left|\frac{\partial\psi}{\partial T_2}\right|.$$

3.43. Une telle conclusion est erronée. Le fait est que l'organisme vivant est un système ouvert hors d'équilibre, et, en vertu du second principe de la thermodynamique, il est maintenu en un état ordonné parce qu'il cède son entropie au milieu extérieur. Si un organisme vivant est isolé, étant pourvu de toutes les substances nécessaires à son existence, l'entropie d'un tel système isolé évoluera en croissant.

3.44. Montrons que dans la dernière étape de la deuxième voie, lorsque la lumière provoque la réaction entre H_2 et Cl_2 mélangés à une mole de HCl et que tout le mélange se transforme en deux moles de HCl, la variation d'entropie est égale à $-q/(2T) - 2R \ln 2$ et non à $-q/(2T)$.

Puisque toutes les transformations sont isothermes, pour calculer la variation d'entropie dans ces transformations on peut partir uniquement de la partie de configuration de l'entropie du gaz parfait, qui est égale pour une mole à $S = R \ln (V/N)$.

Les entropies des états initial et final du mélange ont pour valeurs respectives

$$S_1 = R \ln (2V/N) + R \ln (2V/N) = 2R \ln (2V/N),$$
$$S_2 = 2R \ln (V/N).$$

Par hypothèse, $\Delta S_1 = S_2 - S_1 = -q/T$, d'où $-R \ln 2 = -q/(2T)$.

L'entropie du mélange de H_2, Cl_2 et d'une mole de HCl occupant le volume $2V$ est égale à

$$S_3 = R \ln (4V/N) + R \ln (2V/N).$$

Cela signifie que dans la dernière étape de la deuxième voie l'entropie s'exprime par

$$S_2 - S_3 = -R \ln 2 - 2R \ln 2 = -q/(2T) - 2R \ln 2.$$

Ainsi, $\Delta S_2 = -q/T = \Delta S_1$.

Chapitre 4

4.1. Démontrons l'équivalence des énoncés indiqués du troisième principe en montrant que si le premier énoncé est incorrect, le deuxième l'est aussi et inversement.

Supposons que la première assertion soit fausse, c'est-à-dire que lorsque $T \to 0$ K, l'entropie S dépend du paramètre V (fig. 58). Dans ce cas il devient possible d'atteindre la température de 0 K en effectuant une détente adiabatique de l'état *1* à l'état *2*. Alors, la température T_1 de l'état initial doit être telle que soit vérifiée la relation $S(V_1, T_1) = S(V_2, 0)$.

Supposons maintenant que le zéro absolu puisse être atteint. Montrons que la différence entre les valeurs de l'entropie pour différentes valeurs des paramètres sera différente de zéro. On le voit en examinant la figure 59. En effet, si la transformation *1-2* est possible, l'entropie du système occupant le volume

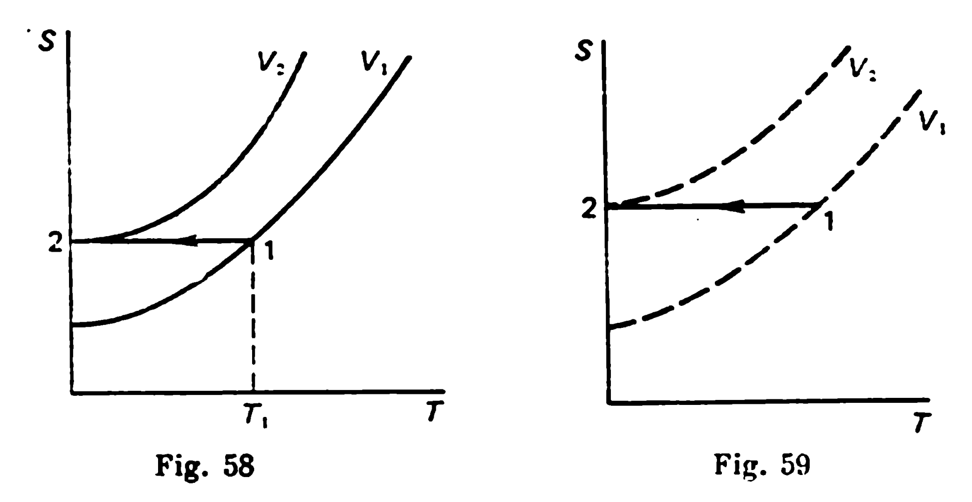


Fig. 58 Fig. 59

V_1 doit différer à 0 K de sa valeur pour le système de volume V_2, parce qu'à volume constant l'entropie est une fonction monotone croissante de la température $[(\partial S/\partial T)_V = C_V/T > 0]$.

4.2. Soient $S_1\,(T_0)$ et $S_2\,(T_0)$ les entropies à la température de transition d'une mole d'étain gris et d'étain blanc respectivement. Il est évident que dans cette transition $\lambda = T_0\,(S_2 - S_1)$.

Mais suivant le troisième principe de la thermodynamique,

$$S_1(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T}\,\mathrm{d}T, \quad S_2(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T}\,\mathrm{d}T$$

et donc

$$\lambda = T_0 \left[\int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T}\,\mathrm{d}T - \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)\,\mathrm{d}T}{T} \right]; \quad \lambda = 2158{,}64 \text{ J/mole}.$$

La concordance entre cette valeur et la valeur expérimentale $\lambda = 2242$ J/mole peut être considérée comme une bonne confirmation du troisième principe. Une petite différence entre ces valeurs peut s'expliquer par l'erreur de l'expérience.

4.3. L'équation fondamentale de la thermodynamique pour les paramagnétiques est de la forme

$$T\,\mathrm{d}S = \mathrm{d}U - H\,\mathrm{d}J.$$

En additionnant aux deux membres de cette équation la différentielle $\mathrm{d}\,(-TS - HJ)$, on obtient

$$\mathrm{d}\,(U - TS - HJ) = -S\,\mathrm{d}T - J\,\mathrm{d}H,$$

d'où $(\partial S/\partial H)_T = (\partial J/\partial T)_H$. Suivant la loi de Curie $J = \varkappa H = cH/T$, ce qui donne $(\partial S/\partial H)_T = -cH/T^2$. Il en résulte que lorsque $T \to 0$ K, la dérivée $(\partial S/\partial H)_T \to -\infty$, ce qui est en contradiction avec le troisième principe qui stipule que $(\partial S/\partial H)_T \to 0$ lorsque $T \to 0$ K. Cette contradiction signifie qu'aux très basses températures la loi de Curie n'est pas applicable aux paramagnétiques. Les résultats des expériences montrent qu'à une température suffisamment basse $\varkappa$ cesse de dépendre de la température et prend une valeur constante.

4.4. Dans les transformations adiabatiques $dU = -p\,dV$. Etant donné que $pV = {}^2/_3\,U$, on obtient $\frac{dU}{U} = -\frac{2}{3}\frac{dV}{V}$, d'où

$$U = C^{te}\cdot n^{2/3},$$

où $n = N/V$ est la concentration électronique.

Suivant le troisième principe la transformation adiabatique se confond à 0 K avec la transformation isotherme, si bien que la formule (1) traduit la variation de « l'énergie zéro » en fonction de la concentration des électrons. L'application de la statistique de Fermi au gaz électronique conduit à la même variation de U avec n et permet de calculer la valeur de la constante intervenant dans la formule (1).

4.5. Pour déterminer la variation de la température en fonction de la pression dans une transformation adiabatique, écrivons le second membre de l'équation fondamentale de la thermodynamique pour des variables indépendantes T et p:

$$T\,dS = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp, \quad (1)$$

d'où

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dp.$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\right\} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\right\},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

L'équation (1) prend donc la forme suivante:

$$T\,dS = C_p\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (2)$$

ou encore

$$T\,dS = C_p\,dT - \alpha TV\,dp.$$

La variation de température dans une transformation adiabatique ($T\,dS = 0$) a pour valeur

$$dT = (T\alpha V/C_p)\,dp. \quad (3)$$

Suivant le troisième principe, lorsque $T \to 0$ K, $\alpha \to 0$ et $C_p \to 0$, mais $\alpha V/C_p$ tend vers une limite finie (voir plus loin). L'équation (3) permet donc de conclure que pour faire varier la température d'une quantité finie quand $T \to 0$ K, la variation de la pression doit croître indéfiniment, c'est-à-dire qu'à l'aide de variations finies des paramètres thermodynamiques il est impossible de refroidir le système à 0 K.

De l'équation (2) on tire $(dS/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$.

Il en résulte que

$$\alpha V \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial p}\int_0^T \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T = -\int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial p}\,\frac{\mathrm{d}T}{T}. \qquad (4)$$

Aux basses températures,

$$C_p = T^n\,(a + bT + cT^2 + \ldots), \qquad (5)$$

où $n > 0$, et les coefficients $a, b, c, \ldots$ dépendent de la pression. Si on dérive l'expression (5) par rapport à la pression et qu'on la reporte dans l'expression (4), on obtient

$$\alpha V = -\int_0^T \mathrm{d}T\,(a'T^{n-1} + b'T^n + \ldots) = -T^n\left(\frac{a'}{n} + \frac{b'T}{n+1} + \frac{c'T^2}{n+2} + \ldots\right). \qquad (6)$$

En divisant l'équation (6) par (5) et en passant à $T \to 0$ K, on trouve que

$$\alpha V/C_p \to \mathrm{C^{te}}.$$

4.6. L'apparition d'une différence de niveau entre deux récipients remplis de liquide et reliés par un tube capillaire, lorsque les récipients sont maintenus à des températures différentes, est connu sous le nom d'effet thermomécanique et constitue pour des liquides ordinaires un phénomène irréversible analogue à l'effet thermo-électrique (apparition d'une f.é.m. thermo-électrique au contact de deux conducteurs de natures différentes portés à des températures différentes, v. § 69). Un tel effet thermomécanique s'observe aussi dans le He II, mais il est dépassé par un autre effet sensiblement plus fort, spécifique à He II, qui est réversible (et dit lui aussi thermomécanique).

Comme il a déjà été dit dans l'énoncé du problème, le He II se comporte comme un mélange de deux liquides dont l'un est superfluide (s) et l'autre normal (n) *). Lorsque la température dans les récipients communicants remplis de He II est la même, les « concentrations » des composants superfluide et normal sont elles aussi les mêmes dans les deux récipients. Si la température dans l'un des récipients augmente, la concentration du composant superfluide (normal) y diminue (augmente), parce qu'une partie du composant s passe à l'état normal. La différence de concentration entre les composants dans les récipients, qui en résulte, évoluera en disparaissant: le composant s s'écoulera dans le récipient plus chaud et le composant normal, dans le récipient plus froid. Mais le composant s traverse librement le tube capillaire, alors que l'écoulement du composant n se fait avec frottement. Il en résulte une montée du liquide dans le récipient à température plus basse, ce qui provoque l'apparition d'une différence de pression Δp (fig. 60).

La relation entre Δp et ΔT qui l'a engendrée peut être établie en partant de la condition « d'équilibre chimique » de He II dans les récipients qui s'établit par suite de « l'échange » du composant s. Un tel équilibre a lieu lorsque les potentiels chimiques (que nous rapporterons à 1 g d'hélium) sont égaux:

$$\mu\,(p_1,\ T_1) = \mu\,(p_2,\ T_2), \qquad (1)$$

*) Une telle manière de considérer le He II n'est, certes, qu'un procédé commode pour exprimer le comportement du liquide quantique qu'est le He II comme d'ailleurs toute représentation classique des phénomènes quantiques. En réalité, il n'existe aucune séparation des particules de He II en « superfluides » et « normales ».

où p_1, T_1 et p_2, T_2 sont les pressions et les températures respectivement dans le premier et le deuxième récipient.

En tenant compte du fait que lorsque les températures dans les récipients sont les mêmes, les pressions à une même hauteur des liquides sont elles aussi les mêmes, à une petite différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ correspondra

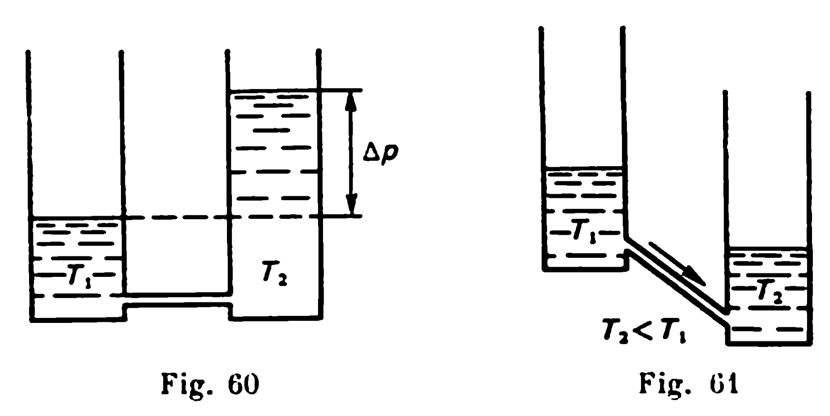


Fig. 60 Fig. 61

une petite différence de pression $\Delta p = p_2 - p_1$. Aussi en développant $\mu(p_2, T_2)$ en série de puissances de ΔT et Δp, obtient-on à partir de la condition (1)

$$\mu(p_2, T_2) - \mu(p_1, T_1) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \Delta T = 0$$

ou encore

$$v\Delta p - s\Delta T = 0,$$

(où p et s sont le volume et l'entropie de 1 g de He II), d'où $\Delta p/\Delta T = s/v$ ou

$$\Delta p/\Delta T = \rho s, \qquad (2)$$

où ρ est la densité de He II à la température donnée.

Puisque $\rho s > 0$, on a $\Delta p/\Delta T > 0$ et donc à $\Delta T > 0$ la différence de pression $\Delta p > 0$, c'est-à-dire que le liquide monte dans celui des récipients dont la température est plus élevée.

La formule (2) a été établie pour la première fois en 1939 par G. London par la méthode des cycles, deux ans après elle a été confirmée quantitativement par les expériences de P. L. Kapitza et obtenue par L. D. Landau par la méthode des potentiels thermodynamiques.

L'effet thermomécanique admet l'inversion, c'est-à-dire si une différence de température de He II provoque une différence de pression, une différence de pression produit une différence de température. L'effet thermomécanique inversé porte le nom d'*effet mécanocalorifique*. Ce dernier a été étudié dans le He II en 1939 quand il a été établi que l'écoulement de He II à travers un tube capillaire d'un récipient à niveau plus élevé du liquide dans un récipient à niveau plus bas provoque l'apparition d'une différence de température entre les récipients (fig. 61).

La variation de ΔT en fonction de Δp dans l'effet mécanocalorifique se détermine par la même relation (2) que nous écrirons maintenant sous la forme

$$\Delta T/\Delta p = 1/(\rho s).$$

Cette formule montre que dans le récipient inférieur (de pression $p_2 < p_1$, où p_1 est la pression dans le récipient supérieur) dans lequel s'écoule le flux de He II, la température baisse: pour $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$, la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1 < 0$ et donc $T_2 < T_1$.

Ce résultat s'explique par la même particularité, c'est-à-dire par l'écoulement libre du composant superfluide de He II à travers un tube capillaire;

l'entropie de ce composant est nulle, ce qui signifie qu'en vertu du troisième principe elle est à la température de 0 K.

4.7. Le contenu du troisième principe se détermine non seulement par la non-dégénérescence du niveau fondamental, mais aussi par la particularité que présente le spectre énergétique d'un corps macroscopique dans le cas de faibles excitations. En effet, si le troisième principe n'est lié qu'à l'absence de dégénérescence de l'état fondamental, les propriétés des corps déterminées par le troisième principe ne pourraient être observées qu'à une température très basse établie par la condition $T < T_1 = E_1/k$, où E_1 est le premier niveau énergétique du corps. Pour un cristal ayant la forme d'un cube de 1 cm de côté, $T_1 \approx$ $\approx 10^{-5}$ K, et, comme le montrent les expériences et la théorie du solide, la capacité calorifique des cristaux est faible si leur température est inférieure à la température de Debye (plusieurs dizaines de kelvins). Cela signifie que si l'on ne prend en compte que la non-dégénérescence de l'état fondamental, le troisième principe ne devrait entrer en action qu'à des températures près de 10^5 fois plus basses que celles observées dans l'expérience. insi, il est incorrect de lier le troisième principe uniquement à l'absence de dégénérescence du niveau fondamental ; il est nécessaire de prendre en compte les particularités propres au spectre énergétique dans le cas de faibles excitations.

Chapitre 5

5.1. Considérons un cycle de Carnot dont le fluide moteur est un système constitué d'un liquide et de sa vapeur saturée. Représentons ce cycle en coordonnées V, p (fig. 62). Sur la partie *1-2*, le système subit une détente isotherme (à température T), de sorte qu'une unité de masse du liquide passe en vapeur ; la pression reste inchangée. La quantité de chaleur prise à la source chaude est égale à $Q_1 = \lambda$. Lors de la détente adiabatique *2-3*, la température et la pression diminuent respectivement de dT et dp. Lors de la compression isotherme *3-4* une quantité de chaleur Q_2 est fournie à la source froide, et dans la compression adiabatique *4-1* la température s'élève jusqu'à T.

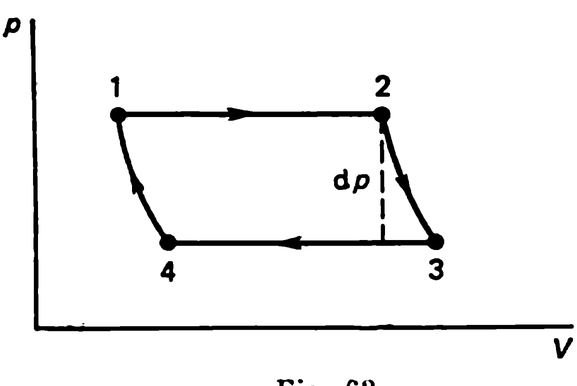


Fig. 62

Le travail accompli pendant le cycle est égal à $Q_1 - Q_2 = (v_2 - v_1)\,dp$, où v_2 et v_1 sont les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur. On peut donc écrire

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = [(v_2 - v_1)/\lambda]\,dp.$$

Mais pour un cycle de Carnot $\eta = \dfrac{T-(T-dT)}{T} = \dfrac{dT}{T}$ et donc

$$\frac{v_2 - v_1}{\lambda}\,dp = \frac{dT}{T}.$$

On obtient ainsi l'équation de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)},$$

qui détermine la variation de la pression de la vapeur saturée avec la température.

5.2. Faisons évoluer une pile réversible suivant un cycle de Carnot en la faisant travailler d'abord par voie isotherme et ensuite par voie adiabatique, puis, en la faisant traverser par un courant depuis une source extérieure, effectuons aussi sur cette pile un travail par voie isotherme et par voie adiabatique.

Dans le diagramme en coordonnées e (charge ayant passé par la pile) et $\mathscr{E}$ (f.é.m. de la pile), le cycle aura la forme représentée par la figure 63. La quantité de chaleur prise à la source chaude le long de l'isotherme 1-2 sera $Q_1 = U_2 - U_1 + W$, où le travail isotherme $W = e\mathscr{E}$.

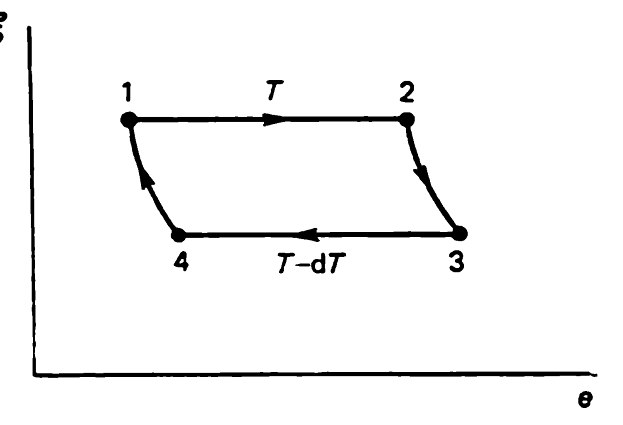


Fig. 63

La variation de l'énergie interne $U_1 - U_2$ est égale à l'effet thermique de la réaction chimique dans la pile (si la pile n'effectuait pas de travail): $U_2 - U_1 = -qe$ (où q est l'effet thermique rapporté à la charge ayant traversé la pile), si bien que $Q_1 = e\mathscr{E} - qe$. Le travail adiabatique 2-3 accompli par la pile provoque une diminution de $d\mathscr{E}$ de sa f.é.m. et une variation de la température. Fermons ce cycle en faisant passer par la pile un courant depuis une source extérieure. Le travail effectué pendant le cycle est égal à l'aire de la surface $e d\mathscr{E}$ du cycle, ce qui permet d'écrire

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{e d\mathscr{E}}{e\mathscr{E} - qe} = \frac{d\mathscr{E}}{\mathscr{E} - q}.$$

Mais pour un cycle de Carnot $\eta = \frac{T - (T - dT)}{T} = \frac{dT}{T}$ et donc $\frac{d\mathscr{E}}{\mathscr{E} - q} = \frac{dT}{T}$, d'où on obtient l'équation de Helmholtz (v. § 48)

$$\mathscr{E} = q + T\,(\partial\mathscr{E}/\partial T).$$

5.3. $F(T, V) = U - TS = C_V T + U_0 - T(C_V \ln T + R \ln V + S_0) = C_V T(1 - \ln T) - RT \ln V - TS_0 + U_0$;

$$\Phi(T, p) = U - TS + pV = C_V T + U_0 - T(C_p \ln T - R \ln p + S_0) + RT = C_p T(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0;$$

$$H(S, p) = U + pV = C_V T + U_0 + RT = C_p T + U_0,$$

mais $S = C_p \ln T - R \ln p + S_0$, d'où $T = p^{1-1/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p]$. On a donc

$$H(S, p) = C_p p^{1-1/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p] + U_0.$$

5.4. 1. $dH = T\,dS + V\,dp$, d'où il résulte que pour des variables indépendantes p et H le potentiel thermodynamique est l'entropie $S(p, H)$:

$$dS = \frac{1}{T}\,dH - \frac{V}{T}\,dp \quad \text{et} \quad T = \frac{1}{(\partial S/\partial H)_p}, \quad V = -\frac{(\partial S/\partial p)_H}{(\partial S/\partial H)_p}.$$

2. $\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$, d'où il découle que pour des variables indépendantes T et F le potentiel thermodynamique est le volume $V(T, F)$:

$$\mathrm{d}V = -\frac{S}{p}\,\mathrm{d}T - \frac{1}{p}\,\mathrm{d}T \quad \text{et} \quad p = -\frac{1}{(\partial V/\partial F)_T}, \quad S = \frac{(\partial V/\partial T)_F}{(\partial V/\partial F)_T}.$$

5.5. $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T\,\frac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial T}$.

De $\partial\Phi = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p$ on obtient $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$. Il vient donc

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial T} = -\left(\frac{\partial^2 T}{\partial T^2}\right)_p \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p.$$

Ces relations montrent que pour des substances dont le volume est une fonction linéaire de la température, la capacité calorifique C_p est indépendante de la pression.

5.6. $\varphi = S - \frac{U}{T} = -\frac{U - TS}{T} = -\frac{F}{T}$, $F(T, V) = -T\varphi(T, V)$, $U = T(S - \varphi)$.

Mais $\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$, de sorte que les équations d'état et d'énergie

$$p = -(\partial F/\partial V)_T = T(\partial\varphi/\partial V)_T, \quad U = T[-(\partial F/\partial T)_V - \varphi] = T^2(\partial\varphi/\partial T)_V$$

peuvent être trouvées si le potentiel thermodynamique de Massieu est connu en tant que fonction de V et T.

5.7. $$Y = S - \frac{U + pV}{T} = -\frac{U - TS + pV}{T} = -\frac{\Phi}{T}, \qquad (1)$$

$$\Phi = -TY,$$

$$\mathrm{d}\Phi = -T\,\mathrm{d}Y - Y\,\mathrm{d}T = -\left[T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p + Y\right]\mathrm{d}T - T\left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p.$$

Mais $\mathrm{d}\Phi = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p$ et donc

$$S = T(\partial Y/\partial T)_p + Y, \qquad (2)$$

$$V = -T(\partial Y/\partial p)_T. \qquad (3)$$

L'équation (3) est une équation d'état dont la forme explicite peut être trouvée si l'on connaît $Y(T, p)$. De la relation (1) on tire

$$U = TS - TY - pV.$$

En reportant dans cette équation les expressions (2) et (3), on obtient l'équation d'énergie

$$U = T[T(\partial Y/\partial T)_p + p(\partial Y/\partial p)_T].$$

5.8. $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p$, d'où

$$T = (\partial H/\partial S)_V. \qquad (1)$$

Pour l'équation de l'adiabatique on obtient l'expression $V = (\partial H/\partial p)_S$ qui prend dans le cas d'un gaz parfait à fonction H donnée la forme suivante:

$$V = \frac{\gamma - 1}{\gamma}\,C_p p^{-1/\gamma} \exp[(S - S_0)/C_p] \qquad (2)$$

où $pV^\gamma = C^{te}$.

A partir de l'équation (1) on trouve pour un gaz parfait

$$T = p^{(\gamma-1)/\gamma} \exp [(S - S_0)/C_p].$$

Si l'on divise l'équation (2) par (3), on obtient l'équation d'état

$$pV = RT.$$

5.9. $$\Phi = U - TS + pV, \qquad (1)$$

$$d\Phi = -S\, dT + V\, dp. \qquad (2)$$

Si le potentiel Φ est donné en fonction de T et p, l'équation d'état du système s'obtient par une simple dérivation de cette fonction:

$$V = (\partial\Phi/\partial p)_T.$$

Dans le cas considéré $V = RT/p$ et $pV = RT$.

L'équation d'énergie s'obtient de l'équation (1) en utilisant (2):

$$U = \Phi + TS - pV = \Phi - T\,(\partial\Phi/\partial T)_p - p\,(\partial\Phi/\partial p)_T.$$

Si Φ est donné, on a

$$U = aT\,(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0 - T\,[a\,(1 - \ln T) - a + R \ln p - S_0] - RT = (a - R)\, T + U_0.$$

5.10. Un mélange de gaz parfaits différents peut être séparé par voie isotherme et de façon réversible en composants constitutifs sans apport de chaleur ni production de travail, donc sans variation d'énergie libre du système. Cela signifie que l'énergie libre d'un mélange de gaz parfaits est égale à la somme des énergies libres de ses composants dont chacun occupe le volume du mélange:

$$F(T;\ V,\ \nu_1,\ \nu_2,\ \ldots,\nu_n) = \sum_{i=1}^{n} F_i\,(T,\ V,\ \nu_i) = \sum_{i=1}^{n} \nu_i \left[U_i - T\,(C_{V_i} \ln T + R \ln \frac{V}{\nu_i} + S_{0i})\right]. \qquad (1)$$

En se servant de cette expression de l'énergie libre, il est facile de se convaincre que par suite de la diffusion isotherme l'énergie libre diminue. Soient ν_1 moles d'un gaz et ν_2 moles d'un autre gaz contenus dans un récipient et séparés par une paroi, de sorte que chacun d'eux occupe respectivement le volume V_1 et V_2. L'énergie libre du système avant la diffusion s'exprime par

$$F_{\text{I}} = \nu_1 \{U_1 - T\,[C_{V_1} \ln T + R \ln (V_1/\nu_1) + S_{01}]\} + \nu_2 \{U_2 - T\,[C_{V_2} \ln T + R \ln (V_2/\nu_2) + S_{02}]\},$$

et après la diffusion, conformément à la formule (1), par

$$F_{\text{II}} = \nu_1 \{U_1 - T\,[C_{V_1} \ln T + R \ln [(V_1 + V_2)/\nu_1] + S_{01}]\} + \nu_2 \{U_2 - T\,[C_{V_2} \ln T + R \ln [(V_1 + V_2)/\nu_2] + S_{02}]\}.$$

Il en résulte que

$$\Delta F = F_{\text{II}} - F_{\text{I}} = -RT\,\{\nu_1 \ln [(V_1 + V_2)/V_1] + \nu_2 \ln [(V_1 + V_2)/V_2]\} < 0.$$

Si $V_1 = V_2$ et $\nu_1 = \nu_2 = 1$, on a $\Delta F = -2RT \ln 2$.

Dans le cas d'un mélange de deux portions d'un même gaz $\Delta F = 0$. De ce fait, lorsqu'on passe du mélange de deux gaz différents au mélange de deux portions (de 1 mole chacune) de même gaz, ΔF subit une variation en forme de saut: $\Delta F = -2RT \ln 2$ (paradoxe de Gibbs).

5.11. Suivant la formule (5.49)

$$\Phi(T,\ p,\ \nu_1,\ \nu_2) = \nu_1\overline{\Phi}_1(T,\ p_1) + \nu_2\overline{\Phi}_2(T,\ p_2) =$$
$$= \nu_1\,[U_1 - T\,(C_{p_1} \ln T - R \ln p_1 + S_{01}) + p_1V] +$$
$$+ \nu_2\,[U_2 - T\,(C_{p_2} \ln T - R \ln p_2 + S_{02}) + p_2V] = \nu_1\varkappa_1(T) +$$
$$+ \nu_1 RT \ln p_1 + \nu_2\varkappa(T) + \nu_2 RT \ln p_2, \qquad (1)$$

où $\varkappa(T) = U(T) - TC_p \ln T + RT + S_0$; p_1 et p_2 sont les pressions du premier et du deuxième gaz du mélange.

En utilisant cette expression pour Φ du mélange, il est aisé de s'assurer que lors de la diffusion isotherme l'énergie de Gibbs diminue. Soient ν_1 moles d'un gaz et ν_2 moles d'un autre gaz, séparés dans un récipient par une paroi et soumis à des pressions initiales égales respectivement à $p_1^0 = \nu_1 RT/V_1$ et $p_2^0 = \nu_2 RT/V_2$. Le potentiel du système avant la diffusion s'exprime par

$$\Phi_\mathrm{I} = \nu_1\varkappa_1(T) + \nu_1 RT \ln p_1^0 + \nu_2\varkappa_2(T) + \nu_2 RT \ln p_2^0,$$

et après la diffusion, suivant la formule (1) par

$$\Phi_\mathrm{II} = \nu_1\varkappa_1(T) + \nu_1 RT \ln p_1 + \nu_2\varkappa_2(T) + \nu_2 RT \ln p_2,$$

où $p_1 = \nu_1 RT/(V_1 + V_2)$ et $p_2 = \nu_2 RT/(V_1 + V_2)$. Il en résulte que

$$\Delta\Phi = \Phi_\mathrm{II} - \Phi_\mathrm{I} = RT\,[\nu_1 \ln p_1/p_1^0) + \nu_2 \ln (p_2/p_2^0)] < 0,$$

puisque

$$\frac{p_1}{p_1^0} = \frac{V_1}{V_1+V_2} < 1, \quad \frac{p_2}{p_2^0} = \frac{V_2}{V_1+V_2} < 1.$$

Si $V_1 = V_2$ et $\nu_1 = \nu_2 = 1$, on a $\Delta\Phi = -2RT \ln 2$.

Pour un mélange de deux portions d'un même gaz $\Delta\Phi = 0$. C'est pourquoi, lorsqu'on passe d'un mélange de deux gaz différents à un mélange de deux portions (de 1 mole chacune) d'un même gaz, $\Delta\Phi$ subit une variation en forme de saut: $\Delta\Phi = -2RT \ln 2$ (paradoxe de Gibbs).

5.12. D'après les hypothèses du problème

$$S = \alpha T. \qquad (1)$$

Pour déterminer la différence $C_p - C_V = T\,(\partial p/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_p$, on trouve à partir des expressions $dF = -S\,dT - p\,dV$ et $d\Phi = -S\,dT + V\,dp$ les dérivées $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$, $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$. On a donc

$$C_p - C_V = -T\,(\partial S/\partial V)_T\,(\partial S/\partial p)_T.$$

Mais de la formule (1) il résulte que $(\partial S/\partial V)_T \sim T$, $(\partial S/\partial p)_T \sim T$ et donc $C_p - C_V \sim T^3$.

5.13. $C_p - C_V = T\,(\partial p/\partial T)_V\,(\partial V/\partial T)_p$. Des expressions $dF = -S\,dT - p\,dV$ et $d\Phi = -S\,dT + V\,dp$ on trouve: $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$, $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_T$, ce qui permet d'écrire

$$C_p - C_V = -T\,(\partial S/\partial V)_T\,(\partial S/\partial p)_T.$$

Comme $C_V = T\,(\partial S/\partial T)_V = \alpha T^3$, la variation d'entropie avec la température s'exprime par la formule

$$S = \int_0^T \alpha T^2\,dT = 1/3\alpha T^3.$$

Cela signifie que $(\partial S/\partial V)_T \sim T^3$, $(\partial S/\partial p)_T \sim T^3$ et donc $C_p - C_V \sim T^7$. En général, si l'entropie varie suivant une loi $S = \alpha T^n$ lorsque $T \to 0$ K, la différence $C_p - C_V \sim T^{2n+1}$.

Chapitre 6

6.1. Pour un gaz parfait $\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{R}{V}\,\mathrm{d}V$. Pour un système adiabatiquement isolé ($\delta Q = 0$), l'expression $\delta Q = C_V\,\mathrm{d}T + p_0\,\mathrm{d}V$ donne $C_V\,\mathrm{d}T = -\,p_0\mathrm{d}T$ et donc

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{RT}{V} - p_0\right)\mathrm{d}V = \frac{1}{T}\,(p - p_0)\,\mathrm{d}V,$$

où $p = RT/V$ est la pression du gaz. Il en résulte que l'état d'équilibre ($\mathrm{d}S = 0$) n'est possible que pour $p = p_0$ et, comme nous allons le montrer, dans ce cas l'entropie est maximale. L'entropie d'un gaz parfait a pour valeur

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0.$$

Soient δV la variation du volume du gaz et δT celle de la température. On a alors

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T+\delta T}{T} + R\ln\frac{V+\delta V}{V} \approx C_V\frac{\delta T}{T} + R\frac{\delta V}{V} - \frac{1}{2}\left[C_V\frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right] = \frac{1}{T}\left[\frac{RT}{V} - p_0\right]\delta V - \frac{1}{2}\left[C_V\frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right],$$

d'où $\delta S = (1/T)(p - p_0)\,\delta V$ et

$$\delta^2 S = -\left[C_V\frac{\delta T^2}{T^2} + R\frac{\delta V^2}{V^2}\right]. \qquad (1)$$

L'expression (1) montre que $\delta^2 S$ est négatif quelles que soient les variations δT et δV. Cela signifie qu'à l'état d'équilibre l'entropie a sa valeur maximale.

6.2. Dans le cas où les variables indépendantes sont S et p, l'inégalité fondamentale (3.59) de la thermodynamique pour les transformations déséquilibrées prend la forme suivante:

$$\mathrm{d}H < T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p,$$

ce qui montre que le système à $S = \mathrm{C^{te}}$ et $p = \mathrm{C^{te}}$ atteint l'état d'équilibre lorsque son enthalpie est minimale. De l'inégalité fondamentale (6.3) pour les transformations hors d'équilibre

$$\mathrm{d}U < T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

il résulte aussi que le système à entropie et à volume constants atteint l'état d'équilibre lorsque son énergie interne est minimale.

6.3. Soit un système à deux phases constitué de substances différentes (l'eau et le kérosène, par exemple). L'entropie d'un tel système

$$S = N_1 s_1 + N_2 s_2,$$

et ses paramètres internes N_1, N_2, v_1, v_2 et u_1 et u_2 satisfons aux conditions $N_1 = \mathrm{C^{te}}$, $N_2 = \mathrm{C^{te}}$, $N_1 u_1 + N_2 u_2 = U = \mathrm{C^{te}}$, $N_1 v_1 + N_2 v_2 = V = \mathrm{C^{te}}$.

Ainsi, seulement deux paramètres sur six sont indépendants, par exemple v_1 et u_1.

La condition d'équilibre se détermine par $\delta S = 0$ pour des conditions supplémentaires $\delta N_1 = \delta N_2 = 0$, $N_1 \delta u_1 + N_2 \delta u_2 = 0$, $N_1 \delta v_1 + N_2 \delta v_2 = 0$. On a $N_1 \delta s_1 + N_2 \delta s_2 = 0$ ou encore

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} + N_2 \frac{\delta u_2 + p_2 \delta v_2}{T_2} = 0,$$

$$N_1 \frac{\delta u_1 + p_1 \delta v_1}{T_1} - N_1 \frac{\delta u_1 + p_2 \delta v_1}{T_2} = 0,$$

d'où

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta u_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) \delta v_1 = 0 \quad \text{et} \quad T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2.$$

Dans ce cas aucune condition n'est imposée aux potentiels chimiques parce qu'aucun échange de particules ne peut se produire entre les substances différentes.

6.4. De par la définition même de l'équilibre thermodynamique la température de toutes les parties du corps est la même. Cherchons la deuxième condition d'équilibre pour un corps soumis à l'influence d'un champ dans lequel l'énergie potentielle par particule est égale à φ, en partant du fait qu'à l'équilibre la valeur du potentiel thermodynamique est minimale.

Les différentes parties d'un corps soumis à l'action d'un champ se trouvent dans des conditions différentes. La variation d'énergie d'une petite partie du corps se détermine non seulement par $dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$ comme précédemment (en l'absence de champ), mais aussi par la variation de l'énergie potentielle des particules constituant la partie considérée du corps. Cela signifie que pour un système placé dans un champ $dU = T\,dS - p\,dV + \mu d N + \varphi\,dN$, d'où

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp + (\mu + \varphi)\,dN, \quad \mu + \varphi = (\partial\Phi/\partial N)_{p,T},$$

et le potentiel thermodynamique de tout le corps s'exprime par

$$\Phi = \int (\mu + \varphi)\,dN.$$

De la condition d'équilibre de la répartition relative des particules

$$\delta\Phi = \int (\mu + \varphi)\,\delta\,(dN) = 0$$

il s'ensuit, si le nombre total de particules dans le corps reste inchangé $\left[\int \delta\,(dN) = 0\right]$, qu'à l'état d'équilibre du corps la condition $\mu + \varphi = C^{te}$ doit être accomplie, c'est-à-dire que les potentiels « totaux » de toutes les parties du corps doivent être égaux l'un à l'autre.

Dans le champ de gravitation φ est une fonction des coordonnées x, y, z du centre de masse des molécules, de sorte qu'à l'équilibre on a

$$\mu\,(T,\ p) + \varphi\,(x,\ y,\ z) = C^{te}. \tag{1}$$

Il découle de cette relation que les différentes parties d'un corps placé dans un champ sont soumises à des pressions différentes; en l'absence de champ p est partout la même. En différentiant l'expression (1), on obtient $d\mu + d\varphi = 0$.

Dans le cas d'un champ de gravitation uniforme, lorsque $\varphi = mgz$, on a

$$v\,dp + mg\,dz = 0$$

et comme $m/v = \rho$ est la densité du milieu, on obtient

$$dp = -\rho g\, dz,$$

c'est-à-dire l'expression habituelle traduisant la variation de la pression hydrostatique d'un gaz ou d'un liquide en fonction de l'altitude.

6.5. Pour l'ensemble du système les conditions de stabilité (6.17) sont valables dans le cas où le système est homogène, lorsque la pression est la même dans tous les points et la capacité calorifique du système est égale à la somme des capacités calorifiques des parties constitutives. Pour un système inhomogène ces conditions ne sont valables que localement et ne peuvent être appliquées au système tout entier. En présence d'un champ, si, par exemple, la pression est différente à des endroits différents, l'énergie et donc la capacité calorifique ne sont pas additives. C'est pourquoi le fait que $C_V > 0$ pour une petite partie d'une étoile ne signifie pas que la capacité calorifique de l'ensemble de cette étoile est positive.

6.6. Les états stables déterminés par les tronçons BC et FE de la courbe de Van der Waals ne s'observent pas dans les conditions ordinaires. On ne peut les observer que dans certaines conditions spéciales, ce qui témoigne de leur plus faible stabilité (de la métastabilité). Les états sur le tronçon BC sont assurés, par exemple, par un refroidissement rapide de la vapeur d'eau. Un tel refroidissement a pour effet que dans un récipient dépourvu de poussières et de charges électriques, une vapeur surrefroidie (sursaturée) correspondant à un des points sur le tronçon BC existera pendant un certain temps. Les états correspondant au tronçon FE sont réalisés par une détente lente du liquide dans un récipient hermétiquement fermé par un piston (de telle sorte qu'aucune couche de gaz ne subsiste entre le liquide et la vapeur), mais ces états ne correspondent pas à un liquide surchauffé. Le fait est que par *liquide surchauffé* on entend, comme on le sait un liquide qui est porté à une température supérieure à sa température d'ébullition (à laquelle la tension des vapeurs du liquide soumis à une certaine pression extérieure, atmosphérique par exemple, devient égale à cette pression extérieure) mais sans qu'il se mette en état d'ébullition, c'est-à-dire ne forme pas de bouillons de vapeur au-dessous de sa surface mais s'évapore seulement par sa surface. Le liquide peut donc se mettre en état d'ébullition, mais ne le fait pas. Cela n'a lieu que dans le cas où les molécules évaporées quittent le liquide, c'est-à-dire lorsque le récipient est soit ouvert, soit fermé par un piston mobile soumis à une pression constante. C'est pourquoi, parler d'un liquide surchauffé contenu dans un récipient fermé et de la correspondance des points du tronçon FE à un tel état du liquide n'a pas de sens. L'isotherme, excepté le tronçon EC, décrit les états d'équilibre qui peuvent exister en l'absence de facteurs perturbateurs extérieurs, pendant un temps indéfini. Quant au liquide surchauffé, il se résout lentement en vapeur par sa surface.

6.7. Le travail par unité de volume d'un corps magnétique isotrope, effectué par suite de la variation de l'induction magnétique, a pour expression

$$\delta W = -\frac{1}{4\pi}(\mathbf{H}, d\mathbf{B}).$$

Puisque $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{J}$, on a $\delta W = -1/(4\pi)(\mathbf{H}, d\mathbf{B}) = -1/(4\pi)(\mathbf{H}, d\mathbf{H} + 4\pi d\mathbf{J}) = -d[\mathbf{H}^2/(8\pi)] - (\mathbf{H}, d\mathbf{J})$.

Pour les paramagnétiques et les ferromagnétiques $\mathbf{H} \uparrow\uparrow \mathbf{J}$, par conséquent,

$$(\mathbf{H}, d\mathbf{J}) = H\, dJ, \quad \delta W = -d[H^2/(8\pi)] - H\, dJ,$$

$$dU' = T\, dS - p\, dV + H\, dJ.$$

Pour les diamagnétiques $\mathbf{J} \uparrow\downarrow \mathbf{H}$ et donc

$$(\mathbf{H}, d\mathbf{J}) = -H\, dJ,$$

$$\delta W = -d[H^2/(8\pi)] + H\, dJ \quad \text{et} \quad dU' = T\, dS - p\, dV - H\, dJ.$$

Cela signifie que la condition d'équilibre pour les diamagnétiques est de la forme

$$\left(\frac{\partial H}{\partial J}\right)_{S,\,V}=\frac{1}{\varkappa}<0,$$

ce qui conduit à $\varkappa < 0$ en conformité avec l'expérience.

Ainsi, l'emploi pour les corps magnétiques de la grandeur **J** au lieu de **B** est parfaitement légitime.

6.8. A l'état d'équilibre thermique, le nombre d'électrons émis en 1 s est égal au nombre d'électrons absorbés pendant le même temps. La densité n d'équilibre des électrons dans un volume V à une température T se détermine par la condition de minimalité de l'énergie libre.

Soit $V = 1$. L'énergie interne du gaz électronique vaut la somme de l'énergie cinétique moyenne et de la somme des travaux de sortie:

$$U=\frac{3}{2}\,nkT+nI,$$

et son énergie libre a pour valeur

$$F=U-TS=\frac{3}{2}\,nkT+nI-Tnk\left(\frac{3}{2}\ln T-\ln n+\ln b\right).$$

A partir de la condition de minimum de F $[(\partial F/\partial n)_{T,V} = 0]$ on trouve la densité d'équilibre du gaz électronique dans la cavité:

$$n = bT^{3/2}e^{-I/(kT)},$$

où b est une constante égale à $2\,(2\pi mk)^{3/2}/h^3$.

En se servant de la formule ainsi obtenue, on peut calculer le nombre N d'électrons émis par une surface métallique chaude. Ce nombre détermine directement l'intensité de courant de saturation d'une cathode chaude.

6.9. Des conditions d'équilibre stable ($T/C_V > 0$ et $T/C_p > 0$) il découle directement que ces conditions seront satisfaites avec $T \to 0$ K, si dans la fonction exponentielle $C = aT^n$ des capacités calorifiques l'exposant $n \geqslant 1$.

Vu que les conditions de stabilité sont obtenues à partir de l'inégalité fondamentale de la thermodynamique pour les transformations hors d'équilibre, qui réunit les premier et second principes, la conclusion sur la disparition des capacités calorifique lorsque $T = 0$ K peut être tirée de ces deux principes et non seulement du troisième principe. Bien plus: si d'après le troisième principe $n > 0$, les premier et second principes conduisent à $n \geqslant 1$.

Cela signifie que les deux premiers principes de la thermodynamique ne conduisent pas nécessairement à la conclusion que lorsque $T = 0$ K, les coefficients de stabilité T/C_V et T/C_p deviennent infiniment grands.

6.10. Deux états d'équilibre stable, voisins l'un de l'autre d'un système homogène sont liés par l'inégalité suivante que doit vérifier le déterminant de la matrice de stabilité:

$$\Delta T\,\Delta S - \Delta p\,\Delta V > 0. \qquad (1)$$

Si l'on prend comme variables indépendantes les paramètres V et T, alors $p = p\,(V,\,T)$ et on obtient de l'inégalité (1) pour $T = \mathrm{C^{te}}$

$$\Delta p\Delta V=\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T(\Delta V)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T(\Delta V)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T(\Delta V)^4+\ldots<0.$$

Si $(\partial p/\partial V)_T=0$, on a

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T(\Delta V)^3+\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T(\Delta V)^4+\ldots<0.$$

Cette inégalité sera valable pour tout ΔV (positif ou négatif), si

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T<0.$$

6.11. Prenons comme variables indépendantes d'un système homogène les paramètres S et p. Dans ce cas $T = T(S, p)$ et de l'inégalité pour le déterminant de la matrice de stabilité

$$\Delta T\, \Delta S - \Delta p\, \Delta V > 0$$

on obtient pour $p = C^{te}$

$$\Delta T \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)(\Delta S)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p (\Delta S)^3 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p (\Delta S)^4 + \ldots > 0,$$

et si $(\partial T/\partial S)_p = 0$, on a

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p (\Delta S)^3 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p (\Delta S)^4 + \ldots > 0.$$

Pour que cette inégalité soit valable quel que soit ΔS, il faut que

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial S^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial S^3}\right)_p > 0.$$

6.12. Prenons comme variables indépendantes d'un système homogène les paramètres V et p. Dans ce cas $T = T(V, p)$ et $S = S(V, p)$. De l'inégalité pour le déterminant de la matrice de stabilité $\Delta T\, \Delta S - \Delta p\, \Delta V > 0$ on obtient pour $p = C^{te}$ $\Delta T\, \Delta S > 0$. On en conclut que lorsque son volume V varie, le système passe d'un état d'équilibre stable à un autre état d'équilibre stable dans lequel les valeurs T_1 et S_1 sont simultanément soit plus grandes, soit plus petites que les valeurs T et S initiales. Par conséquent, si $\Delta S > 0$, on a

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2 + \ldots > 0.$$

et, si $\Delta S < 0$,

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2 + \ldots < 0.$$

Si dans un certain état d'équilibre stable $(\partial T/\partial V)_T = 0$, on a dans le premier cas (pour $\Delta S > 0$, ce qui correspond, par exemple, à $\Delta V > 0$)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p (\Delta V)^3 + \ldots > 0,$$

et dans le second cas (pour $\Delta S < 0$, ce qui correspond à $\Delta V < 0$)

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p (\Delta V)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p (\Delta V)^3 + \ldots < 0.$$

Ces inégalités (l'une pour $\Delta V > 0$, et l'autre pour $\Delta V < 0$) sont vérifiées si

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 T}{\partial V^3}\right)_p > 0.$$

Le signe positif de la dérivée troisième est obtenu dans l'hypothèse où l'augmentation du volume à pression constante provoque une augmentation de l'entropie du système ($\Delta S > 0$ pour $\Delta V > 0$), alors que dans l'hypothèse inverse on a $(\partial^3 T/\partial V^3)_p < 0$. Autrement dit, lorsque $(\partial T/\partial V)_p = 0$, les conditions

d'équilibre stable ne déterminent pas le signe de la dérivée troisième (ce signe peut être aussi bien positif que négatif, si la dérivée elle-même n'est pas nulle).

6.13. Prenons comme variables indépendantes d'un système homogène les paramètres T et S. On alors $p = p(T, S)$ et $V = V(T, S)$. L'inégalité pour le déterminant de la matrice de stabilité

$$\Delta T\, \Delta S - \Delta p\, \Delta V > 0$$

donne à $T = C^{te}$ $\Delta p\, \Delta V < 0$, ce qui signifie que la variation d'entropie S fait passer le système de l'état d'équilibre stable V, p à un autre état d'équilibre stable pour lequel soit $p_1 > p$ et simultanément $V_1 < V$, soit $p_1 > p$ et à la fois $V_1 > V$.

Par conséquent, si $\Delta V > 0$ ou $\Delta V < 0$, on obtient respectivement

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \Delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T (\Delta S)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3 + \ldots < 0$$

et

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \Delta S + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right) (\Delta S)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3 + \ldots > 0.$$

Si dans un certain état $(\partial p/\partial S)_T = 0$, on obtient dans le premier cas (pour $\Delta V > 0$, ce qui correspond par exemple à $\Delta S > 0$):

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T (\Delta S)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3 + \ldots < 0,$$

et dans l'autre cas (pour $\Delta V < 0$, ce qui correspond à $\Delta S < 0$),

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T (\Delta S)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T (\Delta S)^3 + \ldots > 0.$$

Pour que ces inégalités soient satisfaites, il faut que

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial S^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial S^3}\right)_T < 0.$$

Le signe négatif de la dérivée troisième est obtenu dans l'hypothèse où l'augmentation de l'entropie à température constante s'accompagne de l'augmentation du volume du système, alors que dans l'hypothèse contraire on a $(\partial^2 p/\partial S^3)_T > 0$. Cela signifie que lorsque $(\partial p/\partial S)_T = 0$, les conditions de stabilité admettent n'importe quel signe pour la dérivée troisième (si elle n'est pas nulle).

6.14. Prenons comme variables indépendantes d'un système homogène les paramètres V et S. Dans ces conditions $p = p(V, S)$, $T = T(V, S)$ et, à $S = C^{te}$, on obtient de l'inégalité $\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0$ pour le déterminant de la matrice de stabilité la relation suivante:

$$\Delta p \Delta V = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S (\Delta V)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right) (\Delta V)^3 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right) (\Delta V)^4 + \ldots < 0.$$

Si dans un certain état $(\partial p/\partial V)_S = 0$, les conditions de stabilité de cet état s'expriment par

$$(\partial^2 p/\partial V^2)_S = 0 \quad \text{et} \quad (\partial^3 p/\partial V^3)_S < 0.$$

6.15. Pour résoudre ce problème, envisageons un cycle isotherme suivant, évoluant à volume constant. Supposons que le système soit à un état d'équilibre x_0. Appliquons au système un champ de force U et faisons croître ce champ d'une façon infiniment lente jusqu'à ce que le système passe à un état x. Ce processus est réversible et l'état x du système dans ce champ supplémentaire U

est équilibré. Le travail accompli par le système dans cette transformation a pour valeur

$$W = \psi(x_0) - \psi(x).$$

Supprimons instantanément le champ U. Il en résulte l'accomplissement du travail $W_1 = U$, et le système non soumis au champ se trouvera hors d'équilibre. Le système reviendra progressivement, sans fournir de travail ($V = C^{te}$), à l'état d'équilibre x_0. Comme le moteur en mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible, le travail pendant le cycle considéré ne peut pas être positif, c'est-à-dire que

$$W + W_1 = \psi(x_0) - \psi(x) + U < 0,$$

d'où

$$F(x) = \psi(x) - U > \psi(x_0) = F(x_0), \quad F(x) > F(x_0)$$

ou encore

$$\Delta F = F(x) - F(x_0) < 0,$$

ce qui exprime la condition d'équilibre générale du système placé dans une enceinte thermostatée à volume constant.

Chapitre 7

7.1. Puisque le passage de la température thermodynamique positive à la température thermodynamique négative se fait par une température infinie et non par 0 K, la différence entre une température positive et une température négative est toujours infinie. Cela témoigne de l'insuffisance de l'échelle thermodynamique existante et de la nécessité de passer à l'échelle des $T = -1/T$ qui sera exempte de ce défaut.

7.2. De l'équation fondamentale de la thermodynamique on tire

$$T = (\partial U/\partial S)_a. \quad (1)$$

En adoptant cette égalité pour la relation de définition de la température thermodynamique, on voit que si l'énergie interne du système prend dans un certain domaine des états une valeur telle que la dérivée partielle par rapport à l'entropie (1) devienne négative, l'état correspondant sera un état à température négative.

Dans le cas de systèmes habituels il n'existe pas de limite supérieure à la valeur de l'énergie, de sorte que la fonction $U(S)$ croît de façon monotone, et la température T est toujours positive (courbe *1* de la figure 64). Pour certains systèmes (inhabituels) l'énergie est pourtant limitée d'en haut, de sorte que pour de tels systèmes

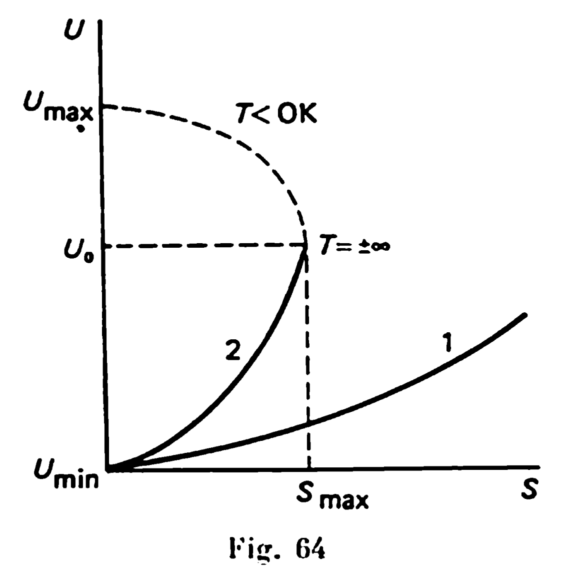


Fig. 64

$$U_{min} \leqslant U \leqslant U_{max}.$$

Puisque les systèmes inhabituels peuvent être à une température tant positive que négative, la fonction $U(S)$ ne croît de façon monotone que jusqu'à une certaine valeur U_0 de l'énergie pour laquelle l'entropie prend sa valeur maximale $S = S_{max}$. Lorsque l'énergie s'accroît encore, la dérivée $(\partial U/\partial S)_a$ devient négative ($T < 0$ K, courbe 2).

Chapitre 8

8.1. Les transformations de Lorentz pour la pression peuvent être obtenues à partir de la définition de la pression, en connaissant la loi de transformation de la force qui s'exerce sur le corps en mouvement le long de l'axe :

$$F_x = F_x^0, \quad F_y = F_y^0 \sqrt{1-\beta^2}, \quad F_z = F_z^0 \sqrt{1-\beta^2}.$$

Puisque la surface perpendiculaire à l'axe x ne subit pas de contraction de Lorentz, alors que les surfaces perpendiculaires à deux autres axes se contractent dans le rapport de $\sqrt{1-\beta^2}$, on a $p = p_0$.

Ce résultat est un cas particulier des transformations relativistes des composantes des contraintes lorsqu'elles sont ramenées à la pression normale: $p = t_{xx} = t_{yy} = t_{zz}$, $t_{ij} = 0$ $(i = j)$.

8.2. En thermodynamique relativiste, les parois qui limitent le système jouent un rôle substantiel. Envisageons un système enfermé dans un cylindre dont l'axe coïncide avec la direction du mouvement et la surface de la paroi terminale est s. Supposons que le système se déplace à une vitesse v par rapport à l'observateur. Si p est la pression à l'intérieur du système la paroi arrière du cylindre effectue en 1 s sur le système un travail égal à psv, et le système accomplit un même travail sur la paroi avant. Cela signifie que l'énergie passe par le système d'arrière en avant et revient par les parois latérales. Ce flux d'énergie s'écoulant vers l'avant par le système et le flux inverse par les parois augmente l'impulsion du système et diminue celle des parois.

L'impulsion transportée par ce flux d'énergie peut être calculée à l'aide d'une expérience mentale simple qui met en évidence l'existence réelle d'un tel flux. Supposons que les deux parois terminales du cylindre soient instantanément enlevées dans le référentiel lié au cylindre, si bien que le système devient « libéré ». Dans ce référentiel propre, le système thermodynamique considéré subira une détente très énergique vers l'avant et l'arrière symétriquement par rapport à la direction de mouvement. La position du centre de masse du système restera pourtant inchangée par rapport au centre de masse des parois. Or, pour un observateur tout ce processus se déroulera différemment. Il constatera que la paroi avant s'éloignera plus tard que la paroi arrière, le temps de retard étant égal à

$$\Delta t = \frac{\Delta t^{(0)} + (v/c^2)\, l^{(0)}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{v l^{(0)}}{c^2 \sqrt{1-\beta^2}},$$

où $l^{(0)}$ est la longueur du cylindre dans le référentiel propre. Cet observateur constatera que les parois transmettent au système une impulsion de force $ps\Delta t = vpV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$. Néanmoins, les centres de masse des parois et du système restent confondus comme précédemment. Cela ne peut avoir lieu que dans le cas où à l'instant initial le système possède un certain excédent d'impulsion (alors que les parois présentent un certain défaut d'impulsion) qui est exactement compensé par l'impulsion transmise pendant l'intervalle de temps Δt. Cet excédent d'impulsion est égal à $\Delta g = pV^{(0)}/c^2\sqrt{1-\beta^2}$.

8.3. Dans le référentiel propre, c'est-à-dire lié au cylindre, les deux photons se déplaçant dans des sens opposés se réfléchissent simultanément sur les parois avant et arrière. Mais par rapport au référentiel en mouvement les réflexions de ces deux photons ne sont pas simultanées mais séparées par un intervalle de temps $\Delta t = vl^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$.

Pendant cet intervalle de temps les deux photons se déplacent vers l'avant. L'excédent d'impulsion Δg des photons observé par rapport au référentiel en mouvement est égal à l'impulsion de ces photons.

L'observateur en mouvement constatera que pendant l'intervalle de temps Δt les parois communiquent aux photons une impulsion de force $ps\,\Delta t =$

$= vpV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2})$, si bien que l'impulsion totale des photons devient égale à

$$g = pV^{(0)}/(c^2\sqrt{1-\beta^2}).$$

8.4. Mathématiquement, cela résulte du fait que dans le cas général il est impossible de satisfaire aux six équations

$$g_{12}(x^0, x^1, x^2, x^3) = 0, \quad g_{23}(x^0, x^1, x^2, x^3) = 0,$$
$$g_{13}(x^0, x^1, x^2, x^3) = 0, \quad g_{20}(x^0, x^1, x^2, x^3) = 0,$$
$$g_{10}(x^0, x^1, x^2, x^3) = 0, \quad g_{34}(x^0, x^1, x^2, x^3) = 0$$

par une transformation de quatre paramètres x^0, x^1, x^2, x^3.

8.5. Pour déterminer g_{00} dans un champ de gravitation de faible intensité, exprimons l'énergie E d'une particule de masse m par l'élément d'intervalle d'abord en l'absence du champ et ensuite, en utilisant l'expression de l'intervalle dans la théorie de la gravitation d'Einstein, obtenons une expression analogue de E en présence du champ de gravitation.

On sait que l'énergie d'une particule en mouvement libre à la vitesse v s'exprime par

$$E = mc^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} = mc^2\left(1-\frac{dx^2+dy^2+dz^2}{c^2\,dt^2}\right)^{-1/2} = \frac{imc^2\,dt}{dS}.$$

Mais $\dfrac{\partial(dS)}{\partial(dt)} = \dfrac{\partial}{\partial(dt)}\sqrt{dx^2+dy^2+dz^2-c^2\,dt^2} = -\dfrac{c^2\,dt}{dS}$

et

$$E = -imc\frac{\partial(dS)}{\partial(dt)} = -imc^2\frac{\partial(dS)}{\partial(dx^0)} \quad (x^0 = ct).$$

En présence du champ de gravitation $dS^2 = g_{ik}dx^i dx^k$ et l'énergie de la particule dans ce champ est égale à

$$E = -imc^2\frac{\partial}{\partial x^0}\sqrt{g_{ik}(x^0, x^1, x^2, x^3)\,dx^i\,dx^k} =$$
$$= -imc^2\frac{g_{00}\,dx^0 + g_{30}\,dx^3 + g_{20}\,dx^2 + g_{10}\,dx^1}{\sqrt{g_{ik}\,dx^i\,dx^k}}. \quad (1)$$

Dans un champ de gravitation faible les composantes du tenseur métrique ne diffèrent que légèrement de leurs valeurs galiléennes et donc

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = 1 + q; \quad g_{00} = -(1+p), \quad g_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta} \quad (\alpha \neq \beta),$$

où q, p, $r_{\alpha\beta}$ sont petits devant l'unité. Dès lors, étant donné que $\dfrac{dx^1}{dt} = v_x$, $\dfrac{dx^2}{dt} = v_y$, $\dfrac{dx^3}{dt} = v_z$ et que les vitesses acquises par le corps dans un champ faible sont petites ($v \ll c$), l'expression (1) prend en première approximation la forme suivante:

$$E = mc^2\frac{1+p}{\sqrt{1+p-v^2/c^2}} \approx mc^2 + \frac{mv^2}{2} + \frac{1}{2}pmc^2.$$

D'un autre côté, l'énergie de la particule dans le champ de gravitation newtonien $E = mc^2 + mv^2/2 + m\varphi$, ce qui donne $p = 2\varphi/c^2$ et $g_{00} = -1 - 2\varphi/c^2$.

8.6. La position d'un point sur une circonférence (la sphère unidimensionnelle) de rayon R est donnée par une seule variable angulaire φ, de sorte que l'élément de longueur $dl_1^2 = R^2\,d\varphi^2$. Sur la surface d'une sphère (bidimension-

nelle) le point est donné par deux variables angulaire θ et φ, si bien que l'élément de longueur a pour expression

$$dl_2^2 = R^2\, d\theta^2 + R^2 \sin^2\theta\, d\varphi^2 = R^2\, d\theta^2 + \sin^2\theta d\, l_1^2.$$

D'une manière analogue, sur une sphère à trois dimensions de rayon R la position d'un point est déterminée par trois variables angulaires χ, θ, φ et l'élément de longueur sur une telle sphère s'exprime par

$$dl_3^2 = R^2\, d\chi^2 + \sin^2\chi^2\, dl_2^2 = R^2\,[d\chi^2 + \sin^2\chi\,(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\,\varphi^2)].$$

Une sphère unidimensionnelle est sans borne (elle n'a ni commencement ni fin), elle est illimitée, mais sa longueur a une valeur finie égale à $l = R\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi R$.

Une sphère bidimensionnelle n'a pas, elle non plus, de frontière dans un monde à deux dimensions, mais l'aire de sa surface a une valeur finie égale à

$$S = R^2 \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = 4\pi R^2.$$

Une sphère tridimensionnelle qui représente un espace à courbure constante n'a pas elle non plus de « bords » dans le monde à trois dimensions, mais son volume est fini et égal à

$$V = R^3 \int_0^{\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin^2\chi \sin\theta\, d\chi\, d\theta\, d\varphi = 2\pi^2 R^3.$$

Un espace sphérique ne doit pas être confondu avec le volume à l'intérieur d'une sphère ordinaire dans l'espace euclidien à trois dimensions. Un tel volume possède une frontière, à savoir la surface de la sphère, et en dehors de cette sphère l'espace est occupé par une autre partie du volume de l'espace euclidien. Quant à l'espace sphérique, il ne possède pas de telle frontière au-delà de laquelle se situerait une partie de son volume.

Notons que le modèle cosmologique sphérique de l'Univers proposé par Einstein ne répond pas à la réalité parce que, premièrement, un tel monde est instable et deuxièmement, l'Univers réellement existant n'est pas stationnaire. Sa structure (métrique ou rayon de courbure) varie avec le temps: l'univers est en expansion.

8.7. Isolons par la pensée dans la Métagalaxie un volume sphérique de rayon R et de densité moyenne ρ et déterminons l'évolution du modèle cosmologique, homogène et isotrope. Utilisons la théorie de la gravitation de Newton qui donne des résultats exacts pour les propriétés locales de la Métagalaxie. La masse du volume sphérique considéré $M = \frac{4}{3}\pi\rho R^3$.

L'accélération d'une particule située sur la surface de la sphère est $\frac{d^2R}{dt^2} = -\frac{GM}{R^2}$, ce qui donne après l'intégration

$$\frac{1}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 - \frac{GM}{R} = C^{te} = E. \qquad (1)$$

Cette équation traduit la loi de conservation de l'énergie ramené à la masse M.

Si à un instant donné $dR/dt > 0$ et $E > 0$, il est évident que la vitesse dR/dt ne s'annulera jamais, c'est-à-dire que l'expansion ne sera jamais remplacée par la compression.

En tenant compte que d'après la loi de Hubble $dR/dt = HR$, on peut écrire [v. (1)]

$$\frac{8\pi G}{3}\left(\frac{3}{8\pi G}H^2-\rho\right)R^2=2E.$$

Le signe de l'énergie mécanique totale E rapportée à la masse se détermine par le signe de la différence $3H^2/(8\pi G) - \rho$ et ne dépend pas des dimensions de la sphère (ce qui permet de généraliser les résultats du calcul au cas d'une sphère aussi grande que l'on veut).

Si la densité ρ dépasse sa valeur critique

$$\rho_c = 3H^2/(8\pi G),$$

on a $E < 0$ et l'expansion devra avec le temps céder la place à la compression. Mais si $\rho \leqslant \rho_c$, le phénomène d'expansion se déroulera pendant un temps indéfini avec une vitesse décroissante qui tendra vers zéro pour $E = 0$ et vers une valeur non nulle pour $E > 0$.

D'après les données actuelles, $\rho < \rho_c$ et donc la Métagalaxie est en expansion indéfinie.

Cherchons la loi de variation de la densité ρ et de la constante de Hubble tant pour $\rho < \rho_c$ que pour $\rho > \rho_c$. La formule (1) montre que la vitesse d'expansion diminue avec le temps. Lorsque $R \to 0$, la vitesse $dR/dt \to \infty$. Aussi, pour des stades antérieurs de l'expansion, lorsque les énergies cinétique et potentielle rapportées à la masse M sont grandes, leur différence E peut-elle être négligée. Dans ce cas $\frac{1}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 = \frac{GM}{R}$ et on obtient après l'intégration

$${}^2/_3\, R^{3/2} = t\sqrt{2GM}, \tag{2}$$

où on a posé $R = 0$ à $t = 0$. Vu que $M = \frac{4}{3}\pi\rho R^3$, il vient [v. (2)]

$$\rho(t) = 1/(6\pi G t^2) = 8\cdot 10^5/t^2,$$

et la constante de Hubble

$$H = \frac{1}{R}\frac{dR}{dt} = \frac{2}{3}\frac{1}{t}.$$

Chapitre 9

9.1. De l'équation

$$\delta Q = C_V dT + T\,(\partial p/\partial T)_V\, dV$$

on obtient pour une transformation isotherme

$$\delta Q = T\,(\partial p/\partial T)_V\, dV.$$

La variation de la dérivée $(\partial p/\partial T)_V$ en fonction de T et V, de même que l'équation d'état elle-même $p = p\,(V, T)$, est impossible à déterminer à partir des premier et second principes de la thermodynamique. Cela signifie que ces principes ne permettent pas de tirer une conclusion univoque quant à savoir si l'isotherme zéro ($T = 0$) se confond ou non avec l'adiabatique ($\delta Q = 0$).

En effet, si l'équation d'état du système est telle que la dérivée $(\partial p/\partial T)_V \to$ $\to$ Cte lorsque $T \to 0$ K (comme, par exemple, dans le cas d'un gaz parfait), on a $\delta Q = 0$ à $T = 0$ K ; mais si le système est tel que $(\partial p/\partial T)_V \to$ Cte/T lorsque $T \to 0$ K (ce qui aura lieu, par exemple, dans le cas d'un système dont l'équation d'état est $pV = a \ln bT$), on aura $\delta Q \neq 0$ à $T = 0$ K. La conclusion qu'à $T =$

$= 0$ K la transformation isotherme se confond avec la transformation adiabatique ne peut être faite que sur la base du troisième principe qui indique qu'à $T = 0$ K $(\partial p/\partial T)_V = 0$ pour tous les corps. Il en résulte que d'après le troisième principe ni un gaz parfait, ni une substance dont l'équation d'état est $pV = a \ln bT$ ne peuvent exister lorsque $T \to 0$ K, bien que d'après les premier et second principes ils puissent exister à toute température.

9.2. L'erreur commise dans la démonstration indiquée consiste en ce qu'en admettant la coïncidence de l'isotherme AB avec l'axe des entropies, on considère que le cycle de Carnot est possible à $T_2 = 0$ K. Or, une telle supposition contredit le second principe (v. § 18).

9.3. L'erreur réside dans la démonstration géométrique de ce que, dans l'hypothèse où $C_V^k = \infty$, l'élément de surface au sommet de l'angle droit formé dans le plan V, p par l'isochore critique et l'isobare critique disparaît dans le plan S, T et donc qu'en contradiction avec le premier principe le jacobien D dégénère (devient nul). Or, les calculs simples montrent qu'en réalité l'élément de surface $dV\,dp$ ayant la forme d'un rectangle dans le plan V, p au voisinage du point critique se transforme dans la plan S, T en un parallélogramme de forme allongée dont la base augmente, lorsque $C_V^k \to \infty$, autant de fois (en tendant vers l'infini) que diminue sa hauteur (en tendant vers zéro, de sorte que la tangente à l'isochore critique dans le plan S, T se confond à la limite avec la tangente à l'isobare critique), alors que l'aire de la surface du parallélogramme ne varie pas tout en restant égale à l'aire du rectangle $dVdp$. C'est pourquoi $D = 1$, en parfait accord avec le premier principe de la thermodynamique. Ainsi, l'hypothèse de $C_V^k = \infty$ ne contredit pas cette loi (v. § 61).

9.4. L'erreur commise dans cette démonstration est facile à déceler si l'on prend connaissance du calcul exact du rendement du cycle de Stirling reproduit dans la solution du problème 3.21

Chapitre 10

10.1. D'après l'équation de Gibbs-Helmholtz

$$\mathscr{E} = \frac{Q_r}{zF} + T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_p,$$

où Q_r est la chaleur de réaction ramenée à une mole et $Q_r/(zF)$, la chaleur ramenée à la charge (z étant la valence et F, la constante de Faraday).

A $t = 25$ °C, la f.é.m. de la pile $\mathscr{E} = 0{,}96466$ V et la partie fournie par le réservoir de chaleur a pour valeur

$$T\,(\partial \mathscr{E}/\partial T)_p = 4{,}585 \cdot 10^{-2} \text{ V}.$$

La chaleur de réaction par 1 C de charge ayant traversé la pile est égale à

$$Q_r\,(zF) = \mathscr{E} - T\,(\partial \mathscr{E}/\partial T)_p = (0{,}96466 - 4{,}585 \cdot 10^{-2}) \text{ J/C} = 0{,}9188 \text{ J/C}.$$

10.2. Supposons que la réaction chimique qui se produit lorsque la pile est parcourue par un courant électrique s'accompagne d'une variation de volume. Soient F_1 et V_1 les valeurs initiales de l'énergie de Helmholtz et du volume et F_2 et V_2, leurs valeurs après le passage d'une unité de charge. La pression extérieure p et la température extérieure T sont constantes. La diminution de l'énergie de Helmholtz est égale au travail dépensé pour transporter une unité de charge et augmenter le volume: $\mathscr{E}$ et $p\,(V_2 - V_1)$. Ainsi, $F_1 - F_2 = \mathscr{E} + p\,(V_2 - V_1)$, d'où

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial F_2}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V_2}{\partial p} - \frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T + V_2 - V_1.$$

De l'expression $dF = - SdT - pdT$ on trouve $(\partial F/\partial p)_T = -p\,(\partial V/\partial p)_T$; par conséquent,

$$(\partial \mathscr{E}/\partial p)_T = V_1 - V_2.$$

Cette formule montre que si la réaction chimique se déroulant dans la pile s'accompagne d'une augmentation du volume ($V_2 > V_1$), la f.é.m. diminue lorsque la pression extérieure augmente, et inversement. Si la réaction se produit entre les corps liquides ou solides, la variation de volume est insignifiante, si bien que dans un tel cas la f.é.m. est pratiquement indépendante de la pression; quant aux piles à gaz, leur f.é.m. varie de façon notable avec la pression.

10.3. Dans le cas d'un gaz de Van der Waals, on obtient à partir de (10.8) l'équation suivante pour la température d'inversion:

$$\frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2} = 0.$$

Si l'on détermine V à partir de cette équation et si on l'introduit dans l'équation de Van der Waals, on trouve T_i en fonction de la pression p:

$$T_i = \frac{8}{9Rb}\left(1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{3b^2}{a}p}\right)^2,$$

ou, si l'on introduit la température critique $T_c = 8a/(27Rb)$ et la pression critique $p_c = a/(27b^2)$, on obtient

$$T_i = 3T_c\left(1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{p}{9p_c}}\right)^2. \qquad (1)$$

Cette formule montre que lorsque $p < 9p_c$, il existe deux points d'inversion T_i^s et T_i^i. Lorsque la pression augmente, la différence $T_i^s - T_i^i = 6T_c\sqrt{1-p/(9p_c)}$ diminue et à $p = 9p_c$ les deux points d'inversion se confondent en un seul point $T_i = 3T_c$. Au contraire, aux faibles pressions,

$$T_i^s = 27/4\,T_c = 2a/(Rb),$$

$$T_i^s = 3T_c/4 = 2a/(9Rb).$$

Pour la plupart des gaz le point d'inversion inférieur se situe dans le domaine de l'état gazeux. En coordonnées $T = p$, la courbe d'inversion [v. (1)] a une forme en cloche (fig. 65). Le domaine de l'effet positif se situe à l'intérieur de la courbe. Ces résultats s'accordent qualitativement avec les résultats de l'expérience.

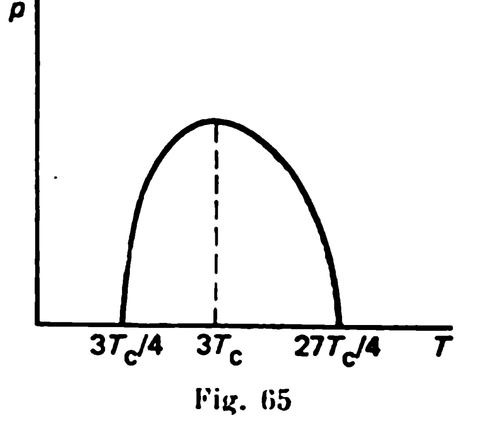


Fig. 65

10.4. On sait que $C_p - C_V = T\,(\partial p/\partial T)_V\,(\partial V/\partial T)_p$. En tenant compte du fait qu'au point d'inversion $T\,(\partial V/\partial T)_p = V$, on obtient

$$C_p - C_V = V\,(\partial p/\partial T)_V.$$

10.5. L'effet magnétocalorifique $(\partial T/\partial H)_S$ peut être calculé à partir de l'expression donnant la différentielle de l'enthalpie I rapportée au volume du corps magnétique

$$dI = TdS + Vdp - JdH.$$

A pression constante on a $(\partial T/\partial H)_S = -(\partial J/\partial S)_H$. Mais $\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_H =$
$= \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = \frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H$ et donc

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H.$$

Pour des substances obéissant à la loi de Curie-Weiss $I = CH/(T-\theta)$, on obtient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CTH}{C_H (T-\theta)^2}.$$

Cette relation montre qu'au voisinage du point de Curie l'effet magnétocalorifique est très intense, ce qui est réellement observé en pratique.

10.6. Le travail accompli par les forces chimiques dans les transformations se déroulant à pression et à température constantes est égal à la diminution du potentiel thermodynamique et se détermine par l'équation de Gibbs-Helmholtz (10.2)

$$W_p = Q_p + T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right),$$

où Q_p est l'effet thermique de la réaction. On sait que

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mu_i\,dN_i$$

et que dans les transformations isobares-isochores

$$d\Phi = \sum_i \mu_i\,dN_i = dn\sum_i \mu_i\nu_i,$$

où dn est le nombre de « réactions à un seul composant » déterminées par une même collection de molécules suivant l'équation de la réaction. Le travail effectué s'exprime par

$$W = -\Delta\Phi = -\Delta n\sum_i \nu_i\mu_i = -\Delta n\sum_i \nu_i\,[kT\ln c_i + kT\ln p + \mu_{0i}(T)].$$

De la formule (10.36) il résulte $kT\ln K_c(p, T) = -kT\sum_i \nu_i \ln p -$
$-\sum_i \nu_i\mu_{0i}(T)$, ce qui donne $W = \Delta nkT\left(\ln K_c - \sum_i \nu_i \ln c_i\right)$. En déterminant à partir de cette relation la dérivée $(\partial W/\partial T)_p$ et en l'introduisant dans les formules (10.2), on obtient

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q_p}{RT^2},$$

ce qui montre que l'influence de la température sur K_c et donc sur la condition d'équilibre par rapport à une certaine réaction chimique se détermine par l'effet thermique Q_r de cette réaction.

10.7. Considérons un système hétérogène à n phases et k composants, à une température T constante, sous une pression p, et cherchons la condition d'équilibre d'un tel système.

La condition d'équilibre générale est constituée dans ce cas par l'égalité $\delta\Phi = 0$. Le potentiel thermodynamique Φ d'un système hétérogène vaut la

somme des potentiels thermodynamiques Φ^i des phases constitutives:

$$\Phi=\sum_{i=1}^{n}\Phi^i(T,\ p,\ N_1^i,\ \ldots,\ N_k^i) \quad (1)$$

avec

$$\sum_{i=1}^{n}N_j^i=N_j \quad (j=1,\ 2,\ \ldots,\ k). \quad (2)$$

Ainsi, il s'agit de trouver le minimum de l'expression (1) pour des relations supplémentaires (2). Pour déterminer les conditions sous lesquelles ce minimum est atteint résolvons le système d'équations suivant:

$$\delta\Phi=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{k}\frac{\partial\Phi}{\partial N_j}\delta N_j^i=\sum_i\sum_j\mu_j^i\delta N_j^i=0, \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^{n}\delta N_j^i=0 \quad (j=1,\ 2,\ \ldots,\ k). \quad (4)$$

Si l'on multiplie chacune des équations (4) par le facteur λ_j correspondant et si l'on ajoute les équations ainsi obtenues à l'équation (3), on trouve

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{k}(\mu_j^i+\lambda_j)\,\delta N_j^i=0. \quad (5)$$

Les variations δN_j^i étant liées par k équations (4), k variations sont dépendantes, par exemple, les variations du nombre de particules de chaque composant faisant partie de la première phase δN_j^1 ($j=1,\ 2,\ \ldots,\ k$). Choisissons les facteurs λ_j de telle sorte que les coefficients devant les variations dépendantes de δN_j^1 dans l'équation (5) s'annulent. Danc ce cas $\lambda_j=-\mu_j^1$ et l'équation ne comprendra que des termes en variations indépendantes δN_j^i ($i\neq 1$):

$$\sum_{i=2}^{n}\sum_{j=1}^{k}(\mu_j^i-\mu_j^1)\,\delta N_j^i=0,$$

d'où

$$\mu_j^i=\mu_j^1 \quad (j=1,\ 2,\ \ldots,\ k;\ i=1,\ 2,\ \ldots,\ n)$$

ou

$$\begin{aligned}\mu_1'&=\mu_1''=\mu_1'''=\ldots=\mu_1^{(n)},\\ \mu_2'&=\mu_2''=\mu_2'''=\ldots=\mu_2^{(n)},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \mu_k'&=\mu_k''=\mu_k'''=\ldots=\mu_k^{(n)},\end{aligned}$$

c'est-à-dire qu'à l'état d'équilibre d'un système hétérogène les potentiels chimiques de chaque composant sont égaux dans toutes les phases.

10.8. La réaction de formation du gaz à l'eau se déroule sans variation du nombre de moles. Cela signifie que

$$K_c=K_p=\frac{c_{H_2O}c_{CO}}{c_{CO_2}c_{H_2}}=\frac{9{,}46\cdot 9{,}46}{0{,}7\cdot 80{,}38}=1{,}591.$$

10.9.

$$\nu_{H_2}=1,\quad \nu_{I_2}=1,\quad \nu_{HI}=2,\quad c_{H_2}c_{I_2}/c_{HI}^2=K_c=K_p.$$

Si x moles parmi a = 8,1 moles de H_2 réagissent avec le même nombre de moles de I_2 (du nombre total de b = 2,94 moles) en formant $2x$ moles de HI, on a en équilibre

$$c_{H_2}=\frac{a-x}{a+b}=\frac{8,1-x}{11,04},\quad c_{I_2}=\frac{b-x}{a+b}=\frac{2,94-x}{11,04},\quad c_{HI}=\frac{2x}{a+b}=\frac{2x}{11,04},$$

ce qui donne

$$(8,1-x)(2,94-x)/(4x^2)=0,01984,$$

d'où x = 2,82. Le nombre de moles de HI à l'équilibre n_{HI} = 5,64.

10.10. De l'expression $d\mu=-s\,dT+v\,dp$ on trouve $v=(\partial\mu/\partial p)_T$; en utilisant la formule (10.39), on obtient

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T=\frac{v}{kT}$$

et à température constante

$$kT\ln\frac{f_2}{f_1}=\int_{p_1}^{p_2} v\,dp. \qquad (1)$$

Cette équation sert de base à la méthode de détermination de la fugacité. Supposons que l'on connaisse l'isotherme *1-2* (fig. 66) d'un gaz réel jusqu'à des pressions p_0 pour lesquelles dans les limites de l'erreur de l'expérience, le comportement d'un gaz réel ne diffère pas de façon appréciable du comportement d'un gaz parfait. Considérons dans un certain intervalle de pression les isothermes v (p) des gaz réel et parfait.

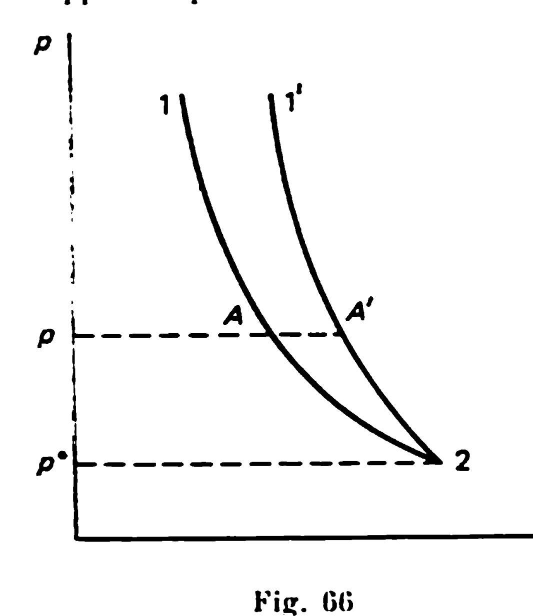


Fig. 66

Suivant la formule (1) on a pour les gaz réel et parfait

$$kT\ln\frac{f}{f_0}=\int_{p_1}^{p} v\,dp=S_{pA2p_0},$$

où S est la surface.

Pour un gaz parfait on a

$$kT\ln\frac{p}{p_0}=\int_{p_0}^{p} v\,dp=S_{pA'2p_0}.$$

Par définition, la pression p_0 étant choisie de telle sorte que $p_0=p^*\approx f_0$, la fugacité f pour une valeur quelconque de p se détermine à partir de la relation *)

$$\ln f-\ln p=\omega/(kT),$$

où ω est la surface $AA'2A$.

*) Les valeurs de f sont données pour différentes pressions et températures dans les aide-mémoire de thermodynamique.

10.11. Le troisième principe de la thermodynamique peut être utilisé indirectement pour la détermination de la constante entropique d'un gaz parfait. En effet, considérons une substance dont la phase solide est en équilibre avec sa phase gazeuse. Les potentiels chimiques des deux phases doivent être égaux : $\mu_1 = \mu_2$.

Mais $\mu = u - Ts + pv$ et donc les potentiels chimiques du gaz et du corps solide ont pour valeurs respectives

$$\mu_1 = u_1 - T\,(c_p \ln T - R \ln p + s_0) + pv_1,$$
$$\mu_2 = u_2 - Ts_2 + pv_2$$

et par voie de conséquence il vient

$$RT \ln p = [u_2 - u_1 + p\,(v_2 - v_1)] + c_p\,T \ln T - Ts_2 + Ts_0,$$

où $s_2 = \int_0^T \frac{c_p}{T}\,\mathrm{d}T$ (suivant le troisième principe de la thermodynamique), et l'expression entre crochets traduit la chaleur de sublimation Q. On peut donc écrire

$$s_0 = -\frac{Q}{T} - c_p \ln T + \int_0^T \frac{c_p}{T}\,\mathrm{d}T + R \ln p.$$

Si l'on détermine expérimentalement Q, c_p, p et T, on peut calculer au moyen de cette dernière relation la constante entropique du gaz s_0.

10.12. Le nombre de degrés thermodynamiques de liberté est donné par l'équation $f = k + 2 - n$.

a) Le système comporte une phase gazeuse (vapeur), une phase liquide (solution) et deux phases solides, et donc $n = 4$. Le nombre de composants est égal au nombre de parties constitutives chimiquement indépendantes: H_2O, NaCl et KCl, si bien que $k = 3$. Par conséquent, $f = 1$. Le système à un seul degré de liberté est dit *monovariant*. Dans un tel système on peut modifier la température ou la pression ou la concentration d'un des sels de la solution sans que soit changé le nombre des phases.

b) $k = 3$, $n = 5$ (solution, trois cristaux, vapeur d'eau) et donc $f = k + 2 - n = 0$.

c) $k = 3$ (eau, sucre, kérosène), $n = 4$ (vapeur, deux solutions, glace), ce qui donne $f = 1$.

10.13. La règle des phases ne sera pas modifiée. En effet, si à toutes les phases du système manquent au total m composants, le nombre de variables diminue de m, mais le nombre d'équations pour les potentiels chimiques se trouve diminué lui aussi de m.

10.14. Soit un système diphasique constitué de deux liquides volatiles et de leurs vapeurs (par exemple, l'eau et l'alcool liquides et en vapeur). Considérons que le liquide est la première phase et la vapeur, la deuxième phase.

Le comportement des systèmes binaires se décrit par l'équation de Gibbs-Duhem (10.58)

$$(S''N'_2 - S'N''_2)\,\mathrm{d}T - (V''N'_2 - V'N''_2)\,\mathrm{d}p + (N''_1N'_2 - N'_1N''_2)\,\mathrm{d}\mu_1 = 0.$$

Etablissons à l'aide de cette équation certaines des propriétés des systèmes binaires.

1. Cherchons la variation de la pression en fonction de la concentration d'un composant quelconque (du premier, par exemple) à température constante (utilisons au lieu de la concentration le potentiel chimique qui est proportionnel

au logarithme de la concentration). A partir de la formule (10.58) on obtient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu_1}\right)_T = \frac{N_1''N_2' - N_1'N_2''}{V''N_2' - V'N_2''} = \frac{N_1''N_2'' - N_1'N_2'}{V''N_2' - V'N_2'}. \qquad (1)$$

Il n'est pas difficile de montrer que le dénominateur de cette expression est supérieur à zéro. En effet, $V'' = v_1''N_1'' + v_2''N_2''$ (où V'' est le volume de la deuxième phase, v_1'' et v_2'' sont les volumes par particule respectivement du premier et du deuxième composant de la deuxième phase), d'où il vient

$$V''/N_2'' = v_1''N_1''/N_2' + v_2''.$$

D'une manière analogue

$$V' = v_1'N_1' + v_2'N_2' \text{ et } V'/N_2 = v_1'N_1'/N_2' + v_2'.$$

Par conséquent, $V''/N_2'' - V'/N_2' = v_1''N_1''/N_2'' - v_1'N_1'/N_2' + v_2'' - v_2' > 0$, parce que $v_1'' \gg v_1'$ et $v_2'' \gg v_2'$ (pour des températures éloignées des valeurs critiques). De ce fait, si $N_1''/N_2'' > N_1'/N_2'$ (le rapport du nombre de molécules du premier composant au nombre de molécules du deuxième composant est plus grand dans la vapeur que dans le liquide, c'est-à-dire que la vapeur est plus riche en premier composant que le liquide), on a $(\partial p/\partial \mu_1)_T > 0$.

Ainsi, *la pression de la vapeur dans le mélange croît* $[(\partial p/\partial \mu_1)_T > 0]$ *avec l'augmentation de celui des composants (premier composant) dont la phase vapeur*

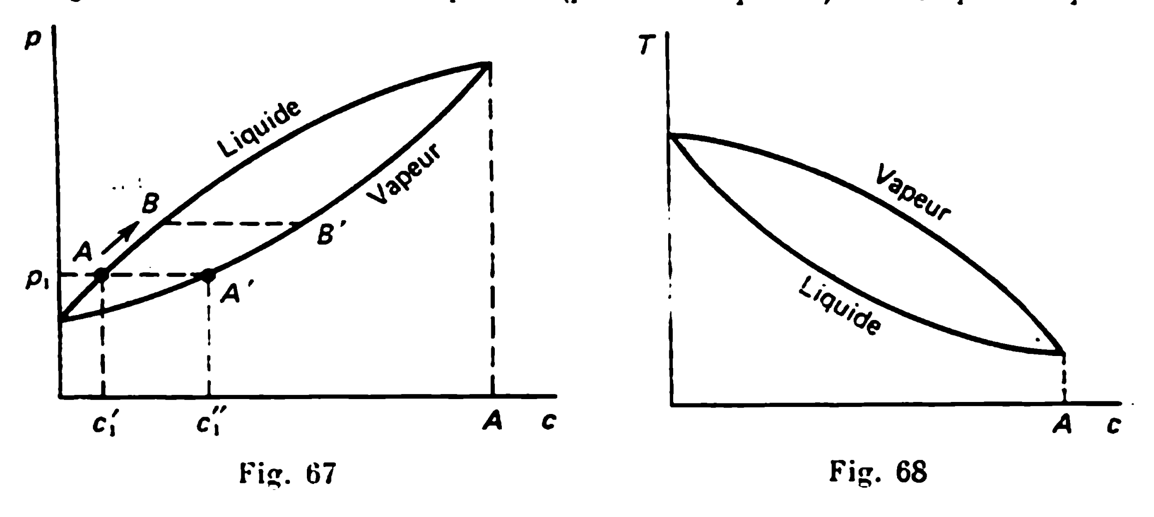


Fig. 67 Fig. 68

est plus riche ou, autrement dit, est volatile celui des composants d'un mélange binaire dont l'adjonction augmente la tension de la vapeur dans le mélange (première règle de Konovalov). De cette règle il résulte que si on augmente la concentration d'un composant dans la phase liquide, sa concentration dans la phase vapeur augmente elle aussi. En effet, l'inégalité $N_1''/N_2'' > N_1'/N_2'$ montre que l'augmentation de N_1' doit entraîner une augmentation de N_1'', sinon l'inégalité en question ne sera plus vérifiée. Cela signifie que les deux courbes d'équilibre entre les phases doivent à la fois monter ou descendre en fonction de la concentration, ce qui est confirmé par l'expérience.

Les propriétés des systèmes binaires sont représentées dans des diagrammes d'état, où l'on porte en abscisses la concentration et en ordonnées, la pression ou la température. Le point O (origine des coordonnées) correspond à la substance pure du deuxième composant ($c_2 = 1$, $c_1 = 0$) et le point A, à la substance pure du premier composant ($c_1 = 1$, $c_2 = 0$; $c_1 + c_2 = 1$) (v. fig. 67).

La fonction $p\ (c_1)$ est représentée dans le diagramme c-p (fig. 67): le liquide et la vapeur caractérisés par la même pression p_1 ont des compositions différentes c_1' et c_1''. Conformément à la première règle de Konovalov, une aug-

mentation de la concentration dans la phase liquide (passage de A à B) entraîne une augmentation de la concentration aussi dans la vapeur (passage de A' à B').

2. Si la pression est maintenue constante, la température d'équilibre entre les phases binaires se détermine complètement par la composition de l'une des phases. L'équation (10.58) permet de déterminer la variation de la température d'ébullition du mélange en fonction de la concentration à pression constante:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_1}\right)_p = \frac{N_1'N_2'' - N_1''N_2'}{S''N_2' - S'N_2''} = -\frac{N_1''/N_2'' - N_1'/N_2'}{S''/N_2'' - S'/N_2'} .$$

Le dénominateur du second membre de cette expression étant, de même que celui de l'expression (1), supérieur à zéro, on a $(\partial T/\partial \mu_1)_p < 0$ pour $N_1''/N_2'' > N_1'/N_2'$, c'est-à-dire que l'adjonction d'un composant plus volatile (du composant pour lequel la vapeur est plus riche que le liquide ; dans notre cas, du premier composant) a pour effet de réduire la température d'ébullition. La variation de la température d'ébullition d'un système binaire en fonction de la concentration à pression constante est représenté dans le diagramme T-c (fig. 68).

3. De l'équation fondamentale pour les systèmes binaires il ressort que *si le mélange binaire est tel que la courbe représentative de la tension de la vapeur*

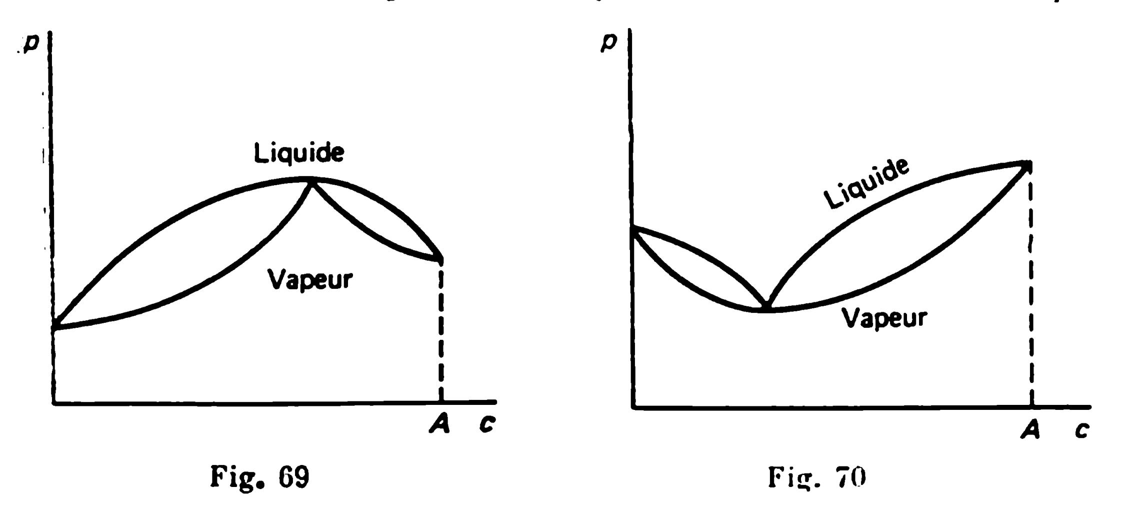


Fig. 69 Fig. 70

(ou la courbe de variation de la température d'ébullition) de ce système passe par un maximum ou un minimum par suite de la variation de la concentration (fig. 67, 68), *la composition du liquide et de la vapeur en ces points extrémaux est la même(deuxième règle de Konovalov).* En effet, pour $(\partial p/\partial \mu_1)_T = 0$ l'équation (1) donne $N_1''/N_2'' = N_1'/N_2'$, c'est-à-dire que les deux phases ont la même composition.

Les règles de Konovalov ont une grande importance pour la technique de la séparation de mélanges, par exemple, par distillation.

Aux points extrémaux, il est impossible de séparer par distillation un composant quelconque du mélange parce que dans ce cas la composition des composants est la même aussi bien dans le liquide que dans la vapeur (fig. 69, 70). Les chimistes considéraient initialement qu'en de tels points le système binaire était un composé chimique et non un mélange. Une telle conclusion est pourtant erronée parce que la composition d'un tel mélange dépend de la température. Or, ceci se déroule non pas aux points extrémaux, mais sur la branche descendante ou ascendante de la courbe, lorsque la composition des phases n'est plus la même. Par ébullition (distillation) on peut faire sortir un des composants, c'est-à-dire séparer le mélange. Si le mélange est soumis à une ébullition de longue durée, le composant plus volatile sera évaporé et sa quantité dans le liquide diminuera parce qu'aux points extrémaux les quantités de composants passant en vapeur seront différentes.

10.15. La fonction u_ν dépend uniquement de ν et T, elle est indépendante des propriétés de la substance qui constitue les parois de l'enceinte. Cela découle immédiatement du second principe de la thermodynamique. En effet, soient données deux enceintes A et B dont les parois constituées de substances différentes sont mises en contact avec des réservoirs thermiques portés à une même température T. Supposons que dans ces enceintes soient établies des valeurs différentes de u_ν pour une même partie déterminée du spectre. Projetons une petite ouverture pratiquée dans l'enceinte A sur une même petite ouverture présentée par les parois de l'enceinte B. Couvrons les ouvertures par de verres colorés en les choisissant de telle sorte qu'ils ne laissent passer que la lumière de celle des particules ν à laquelle correspondent les différentes valeurs de u_ν. Admettons, par exemple, que la valeur de u_ν est plus grande dans l'enceinte A que dans l'enceinte B. Dans ce cas l'énergie reçue par B de la part de A est supérieure à l'énergie émise par B en sens inverse. Cela signifie que la température du réservoir entourant A diminuera, et celle du réservoir entourant B augmentera jusqu'à l'instant où les deux valeurs de u_ν deviennent égales l'une à l'autre. La différence de température qui en résulte pourrait être utilisée pour la production de travail à l'aide d'une machine thermique. Cela signifie que la différence entre les valeurs de u_ν pour les enceintes A et B aurait rendu possible la réalisation du moteur perpétuel de seconde espèce. C'est pour cette raison qu'en vertu du second principe de la thermodynamique les valeurs de u_ν à toutes les fréquences doivent être égales dans les deux enceintes indépendamment de la substance dont sont constituées leurs parois.

10.16. On sait qu'une ouverture pratiquées dans une enceinte fermée se comporte comme une surface noire et que l'intensité et la composition spectrale du rayonnement intérieur qui s'échappe par cette ouverture est identique au rayonnement du corps noir à la température T. Calculons l'énergie émise dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ en 1 s par l'enceinte à travers une ouverture de surface dS, lorsque la densité de rayonnement dans l'enceinte est u_ν.

L'énergie de rayonnement dans l'intervalle $d\nu$ sortant par l'ouverture en 1 s suivant la normale à dS dans l'angle solide $d\omega$ est évidemment égale à la partie $d\omega/(4\pi)$ de l'énergie émise dans un cylindre de base dS et de hauteur c (c étant la vitesse de la lumière): $u_\nu d\nu\, dSc d\omega/(4\pi)$, alors que l'énergie de rayonnement sortant de l'ouverture sous un angle θ par rapport à la normale s'exprime par

$$u_\nu d\nu\, dSc d\omega \cos\theta/(4\pi). \tag{1}$$

L'énergie totale dans l'intervalle $d\nu$ sortant de l'ouverture en 1 s de détermine par l'intégration de l'expression (1) sur l'hémisphère.

Puisque $d\omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, l'énergie cherchée a pour valeur

$$\frac{1}{4\pi} u_\nu\, d\nu\, dSc \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos\theta \sin\theta\, d\theta\, d\varphi = \frac{1}{4} u_\nu\, d\nu\, dSc. \tag{2}$$

D'un autre côté, l'émittance énergétique spectrale de l'ouverture est la même que celle d'une surface noire de même aire, à savoir

$$\varepsilon_\nu\, dS d\nu. \tag{3}$$

En égalant entre elles les expressions(2) et (3), on obtient la relation suivante:

$$\varepsilon_\nu = cu_\nu/4$$

entre l'émittance énergétique spectrale du corps noir et la densité de rayonnement de même fréquence à l'intérieur de l'enceinte.

10.17. L'impulsion d'un photon de fréquence ν est égale à $h\nu/c$. Si θ est l'angle sous lequel de photon tombe sur un miroir, la variation de son impulsion par suite du choc sur le miroir sera égale à $2h\nu \cos\theta/c$, parce que c'est seulement

sa composante normale qui varie. Si le rayonnement incident est totalement diffusé, le nombre de photons tombant suivant toutes les directions sur un élément de surface est le même. Cela signifie que si 1 cm³ contient n photons, la densité de photons dont la direction de mouvement est comprise à l'intérieur d'un angle solide $d\omega$ est égale à $\rho d\omega$, où ρ ne dépend pas de θ et se détermine par la condition que la densité totale est $\rho = n/(4\pi)$. Ainsi, le nombre de photons tombant en 1 s sur une surface de 1 cm² dans l'angle solide $d\omega$ dont l'axe est incliné sous l'angle d'incidence θ est égal à $\rho c \cos\theta \, d\omega$, et la pression exercée par ces photons s'exprime par

$$(2h\nu/c)\cos\theta\cdot\rho s\cos\theta\, d\omega = nh\nu\cos^2\theta\sin\theta\, d\theta.$$

La pression totale de rayonnement en équilibre thermique s'obtient par l'intégration de cette expression sur tous les angles d'incidence:

$$p = nh\nu\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta\, d\theta = \frac{nh\nu}{3} = \frac{u}{3},$$

où u est la densité d'énergie de rayonnement.

10.18. Si dE est l'énergie émise dans un intervalle de spectre limité par les longueurs d'ondes de λ à $\lambda + d\lambda$ ou par des fréquences correspondantes de ν à $\nu + d\nu$, on a $dE = u_\lambda \mid d\lambda \mid = u_\nu \mid d\nu \mid$, et la courbe de répartition spectrale du rayonnement est construite comme une courbe de variation de u_λ en fonction de λ ou de u_ν en fonction de ν. Comme $\lambda = c/\nu$, on peut écrire

$$\mid d\lambda \mid/\lambda = \mid d\nu \mid/\nu \quad \text{et} \quad u_\nu = \lambda^2 u_\lambda/c.$$

Cette relation montre que les positions des maximums des fonctions u_λ et u_ν ne sont pas confondues, parce que les valeurs de λ pour lesquelles u_λ et $\lambda^2 u_\nu$ sont maximales différent et, par voie de conséquence, la longueur d'onde λ_m et la fréquence ν_m qui se rapportent au maximum de la fonction u_ν ne correspondent pas l'une à l'autre ($\lambda_m \nu_m \neq c$).

On peut s'en assurer directement en déterminant ν_m à l'aide de la formule de Planck pour la densité spectrale d'émittance énergétique dans l'échelle des fréquences:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{h\nu}{\exp[h\nu/(kT)] - 1} = \frac{8\pi k^3T^3}{c^3h^3}\,\frac{x^3}{\exp x - 1} \qquad (1)$$

et λ_m à l'aide de la même formule de Planck dans l'échelle des longueurs d'ondes:

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\,\frac{1}{\exp[hc/(\lambda kT)] - 1} = \frac{8\pi k^5T^5}{c^4h^4}\,\frac{x^5}{\exp x - 1}, \qquad (2)$$

où $x = h\nu/(kT) = hc/(kT\lambda)$.

En dérivant la formule (1) par rapport à ν, on obtient l'équation

$$\frac{x}{1 - \exp(-x)} = 3, \qquad (3)$$

qui possède une solution $x = 2{,}8412$ conduisant à la loi du déplacement

$$T/\nu_m = T\bar{\lambda} = 0{,}005097 \text{ m}\cdot\text{K}.$$

En dérivant la formule (2) par rapport à λ, on obtient l'équation

$$\frac{x}{1 - \exp(-x)} = 5, \qquad (4)$$

qui conduit à $x = 4{,}9651$ ou à la loi du déplacement de Wien sous sa forme ordinaire

$$\lambda_m T = 0{,}002896 \text{ m}\cdot\text{K}.$$

Il en résulte que le maximum de la fonction u_ν tombe sur la fréquence ν_m à laquelle correspond la longueur d'onde $\overline{\lambda}$ qui est égale à $4{,}9651/2{,}8214 = 1.759$ fois la longueur d'onde λ_m correspondant au maximum de la fonction u_λ.

Le fait que les maximums des fonctions u_λ et u_ν ne coïncident pas tient à ce qu'à des intervalles égaux de longueurs d'ondes ne correspondent pas des intervalles égaux de fréquences. Si toute la surface limitée par les courbes représentatives de u_λ et u_ν est divisée en un grand nombre de bandes verticales, le rapport des surfaces des bandes dans l'un et l'autre cas représentera une certaine répartition de la densité d'énergie suivant le spectre qui ne sera déterminée que par le choix de la largeur de ces bandes. La fonction u_λ donne la répartition spectrale de l'énergie par des intervalles égaux de longueurs d'ondes $d\lambda$. La fonction u_ν donne une autre répartition, lorsque les intervalles égaux sont représentés par les différences de fréquences $d\nu$ qui ne sont pas égaux à $d\lambda$. D'une façon générale, chaque nouvelle fonction de la longueur d'onde portée en abscisses donne sa solution à la question de l'égalité des intervalles de spectre et sa propre position de maximum de rayonnement.

Pour éliminer cet arbitraire relatif à la position du maximum de rayonnement il faut porter en abscisses une grandeur adimensionnée $\frac{d\lambda}{\lambda} = d(\ln\lambda) = \frac{|d\nu|}{\nu} = |d \ln \nu|$. On aura alors $dE = u_\lambda \lambda \frac{|d\lambda|}{\lambda} = u_\nu \nu \frac{|d\nu|}{\nu}$ et les densités spectrales correspondantes d'émittance énergétique $u_{ln} = u_\lambda \lambda = u_\nu \nu$ auront des maximums confondus pour une longueur d'onde $\lambda_m = c/\nu_m$ déterminée à partir de l'équation

$$\frac{x}{2-e^{-x}} = 4 \qquad (5)$$

qu'on obtient en annulant soit $\frac{d}{d\nu}(u_\nu \nu)$, soit $\frac{d}{d\lambda}(u_\lambda \lambda)$.

Cherchons la racine de l'équation (5). En écrivant cette équation sous la forme $4(1 - e^{-x}) = x$, on remarque que sa racine doit être voisine de 4. Aussi, en posant $x = 4 - \alpha$, obtient-on pour α l'équation $4e^{-4}e^{\alpha} = \alpha$. Etant donné la petitesse de α on peut remplacer e^{α} par $1 + \alpha$, ce qui donne

$$\alpha = \frac{1}{1/4e^4 - 1} = 0{,}0793$$

et donc

$$x = h\nu_m/(kT) = hc/(\lambda_m kT) = 4 - \alpha = 3{,}9207.$$

On a finalement

$$\lambda_m T = 0{,}003668 \text{ m}\cdot\text{K}.$$

On procède de la même façon pour résoudre les équations (3) et (4).

10.19. Suivant la formule de Planck la densité d'émittance énergétique dE dans une portion de spectre de ν à $\nu + d\nu$ ou de λ à $\lambda + d\lambda$ s'exprime par

$$dE = u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{d\nu}{\exp[h\nu/(kT)] - 1},$$

ou

$$dE = u_\lambda \, d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{\exp[hc/(\lambda kT)] - 1},$$

alors que d'après la loi de Stefan-Boltzmann la densité totale d'émittance énergétique est égale à $u = \sigma T^4$. Aussi, la densité spectrale relative d'émittance énergétique dans la portion de spectre ν; $\nu + d\nu$ ou dans l'intervalle λ; $\lambda + d\lambda$ correspondant a-t-elle pour valeur

$$\eta = \frac{u_\nu \, d\nu}{\sigma T^4} = \frac{8\pi k^4}{c^2 h^3 \sigma \nu} \; \frac{x^4}{\exp x - 1} \, d\nu$$

ou

$$\eta = \frac{u_\lambda \, d\lambda}{\sigma T^4} = \frac{8\pi k^4}{c^3 h \sigma \lambda} \; \frac{x^4}{\exp x - 1} \, d\lambda,$$

où $x = h\nu/(kT) = hc/(\lambda kT)$.

En dérivant par rapport à x (c'est-à-dire par rapport à la température T) n'importe laquelle de ces expressions et en annulant la dérivée $d\eta/dx$ on obtient l'équation

$$\frac{x}{1 - \exp(-x)} = 4,$$

d'où $x = hc/(\lambda k T_m) = 3{,}9207$ et $\lambda T_m = 0{,}3668$ (où T_m est la température à laquelle la densité spectrale relative d'émittance énergétique sur la portion de spectre λ; $\lambda + d\lambda$ ou ν; $\nu + d\nu$ est maximale). Les expressions donnant η montrent que la valeur maximale de η possible pour chaque longueur d'onde λ sera la même dans tout le spectre si la valeur relative $d\lambda/\lambda = |d\nu|/\nu = |d \ln \nu|$ est constante dans toute l'étendue du spectre.

10.20. Si le système subit une détente adiabatique sans production de travail, son énergie interne reste inchangée. On peut donc écrire $U = \sigma T^4 V = \sigma T_1^4 (V + V_1)$, d'où $T/T_1 = \sqrt[4]{(V + V_1)/V}$. Etant donné que $S = 4\sigma T^3 V/3 = 4U/(3T)$ et $S_1 = 4U/(3T_1)$, on obtient

$$S_1/S = T/T_1 \text{ et } S_1/S = \sqrt[4]{(V + V_1)/V}.$$

10.21. La loi de Stefan-Boltzmann $u = \sigma T^4$ et l'expression $p = u/3$ sont valables également pour des systèmes soumis à l'action d'un champ de gravitation. D'un autre côté, il est vrai également que la pression et la densité d'émittance énergétique sont plus grandes au niveau inférieur qu'au niveau supérieur. Le fait est que le coefficient σ intervenant dans l'expression de la loi de Stefan-Boltzmann dépend de la vitesse de la lumière dans le vide, mais dans un champ de gravitation cette vitesse n'est pas constante.

10.22. Les rayonnements de divers corps introduits dans une enceinte à parois blanches sont en équilibre thermodynamique bien que les températures de divers rayons soient différentes. Cet équilibre n'est pas stable, parce que son entropie n'est pas maximale. Mais si l'on introduit dans l'enceinte un grain de poussière, on obtient des rayonnements en équilibre correspondant à un équilibre stable à une même température pour tous les rayons.

L'équilibre stable entre les rayonnements de différentes fréquences s'établit lorsque l'entropie prend sa valeur maximale

$$S = \int_0^\infty S(\nu) \, d\nu \tag{1}$$

si l'énergie (ou la densité d'énergie) $u = \int_0^\infty u(\nu) \, d\nu$ reste constante. Cela signifie que lors du transfert de l'énergie, aussi petite que possible, du rayonnement d'une fréquence au rayonnement d'une autre fréquence la variation d'en-

tropie $\delta S = 0$ pour $\delta u = 0$, c'est-à-dire que

$$\delta S = \int_0^\infty \delta S(\nu)\, d\nu = \int_0^\infty \frac{\partial S(\nu)}{\partial u(\nu)} \delta u(\nu)\, d\nu = 0$$

pour $\delta u = \int_0^\infty \delta u(\nu) d\nu = 0$.

En multipliant la dernière égalité par le multiplicateur de Lagrange $(-C)$ et en l'ajoutant à la première égalité, on obtient

$$\int_0^\infty \left[\frac{\partial S(\nu)}{\partial u(\nu)} - C\right] \delta u(\nu)\, d\nu = 0.$$

Les groupes de rayons monochromatiques distincts étant indépendants les uns des autres, l'expression à intégrer est nulle, par conséquent, $\partial S(\nu)/\partial u(\nu) = C$.

La grandeur C a pour chaque rayonnement du corps noir une valeur déterminée, la même pour toutes les fréquences. Il s'ensuit qu'elle ne peut être fonction que de la seule température et, comme nous allons le montrer, elle est égale à $1/T$. En effet, supposons qu'une enceinte de volume $V = 1 = C^{te}$ reçoit une certaine quantité de chaleur, de sorte que la température de rayonnement devient $T + dT$. Dans ce cas l'entropie S subira une variation $\frac{dS}{dT} dT = \frac{1}{T} \frac{du}{dT} dT$, parce que $T\, dS = du$ (à $V = C^{te}$). Mais de l'équation (1) on tire

$$\frac{dS}{dT} = \int_0^\infty \frac{\partial S(\nu)}{\partial u(\nu)} \frac{\partial u(\nu)}{\partial T} d\nu = C \int_0^\infty \frac{\partial u(\nu)}{\partial T} d\nu,$$

c'est-à-dire que $dS/dT = C du/dT$, d'où $C = 1/T$.

Ainsi, le rayonnement en équilibre thermique (qui s'établit dans l'enceinte après l'introduction d'un grain de poussière) est représenté par un système de rayons en équilibre stable à une même température que celle du grain de poussière ou des parois.

10.23. Raisonnons par l'absurde : supposons qu'après une détente adiabatique équilibrée de la densité u_1 jusqu'à la densité u_2 le rayonnement cesse d'être noir d'après sa composition spectrale. Vu que le rayonnement est un système à l'état d'équilibre stable, si le rayonnement u_2 est mis en contact avec un corps à la température T_2 avec lequel il sera en équilibre (c'est-à-dire que l'énergie totale du rayonnement sera inchangée), le rayonnement u_2 deviendra noir avec le temps. Le système passera à l'état d'équilibre sans variation de l'énergie totale, ce qui est lié à l'augmentation de l'entropie. Cela signifie que l'entropie du rayonnement noir de densité u_2 doit être plus grande que l'entropie du rayonnement noir à l'état initial de densité u_1.

Considérons maintenant le processus inverse de compression adiabatique jusqu'à la densité initiale u_1. L'entropie du rayonnement ne variera pas, mais d'après notre supposition la composition spectrale du rayonnement est différente de celle du rayonnement noir à la température initiale T_1. En même temps, l'entropie du rayonnement à T_2 est plus grande que l'entropie du rayonnement noir pour une même énergie. Après la mise en contact avec le corps à la température T_1 ce rayonnement deviendra noir, correspondant à l'équilibre stable, mais ce passage à l'état d'équilibre stable doit être lié à la diminution de l'entropie sans compensation aucune dans l'extérieur, ce qui est en contradiction avec le second principe de la thermodynamique.

Ainsi, par suite d'un processus adiabatique, le rayonnement du corps noir se transforme en rayonnement noir à une autre température.

10.24. A l'état d'équilibre, le champ de rayonnement peut être représenté par un ensemble d'ondes stationnaires dans une enceinte à parois à réflexion totale. Dans ces conditions, à chaque fréquence propre ν correspond un système d'ondes stationnaires de longueur d'onde λ.

Pour qu'une onde stationnaire se forme sur un tronçon de longueur a, il faut que cette longueur comprenne un nombre entier de demi-longueurs d'onde :

$$a = n\,(\lambda/2),$$

où n est un nombre entier positif. Pour qu'une onde stationnaire s'établisse dans une direction déterminée à l'intérieur d'un cube d'arête a et de volume $V = a^3$, trois conditions doivent être satisfaites:

$$a\cos\alpha = l\,(\lambda/2),\quad a\cos\beta = m\,(\lambda/2),\quad a\cos\gamma = n\,(\lambda/2),$$

où $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ sont les cosinus directeurs de l'onde ; l, m, n, des nombres entiers. Etant donné que $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$ et $\lambda = c/\nu$, on a

$$(2a\nu/c)^2 = l^2 + m^2 + n^2. \tag{1}$$

A tous trois nombres positifs l, m, n correspond une oscillation propre. Le nombre d'oscillations propres dans l'intervalle de fréquence $d\nu$ s'obtient à partir de la représentation géométrique de l'équation (1). Prenons les nombres l, m, n pour coordonnées cartésiennes d'un point dont la distance à l'origine des coordonnées est

$$R = \sqrt{l^2 + m^2 + n^2} = 2a\nu/c.$$

A des oscillations propres situées dans l'intervalle de fréquences ν; $\nu + d\nu$ correspondent tous les points ayant des coordonnées entières et contenue dans l'octant positif entre les surfaces sphériques de rayons R et $R + dR$. Etant donné que chaque cellule de volume 1 renferme un seul point, le nombre total de points est égal en moyenne au volume limité par ses surfaces sphériques, c'est-à-dire que

$$4\pi R^2 dR/8 = \nu^2\, d\nu\, 4\pi a^3/c^3.$$

Chacune des oscillations propres ayant deux directions de polarisation, le nombre d'oscillations propres dans l'enceinte dans l'intervalle de fréquence ν; $\nu + d\nu$ sera deux fois plus grand et sera égal à

$$Z(\nu)\, d\nu = \nu^2\, d\nu 8\pi V/c^3.$$

Nous avons raisonné sur une enceinte cubique V, mais d'après le théorème de Weyl, si l'enceinte est suffisamment grande, le résultat obtenu ne dépend pas de sa forme.

10.25. Vu que d'après (10.71)

$$S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V,$$

on a

$$s = \frac{S}{V} = \frac{4}{3}\sigma T^3.$$

Par conséquent

$$s = \int_0^\infty s(\nu, T)\, d\nu = \frac{4}{3}\sigma T^3,$$

d'où on obtient

$$s(\nu, T) = \nu^2 \varphi\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

10.26. Pour un rayonnement en équilibre thermique on a

$$U = \sigma T^4 V \text{ et } p = \sigma T^4/3,$$

ce qui donne $C_V = 4\sigma T^3 V$, et la capacité calorifique spécifique à volume constant (en tenant compte que $\sigma = 7{,}64\cdot10^{-16}$) a pour valeur

$$c_V = 4\sigma T^3 = 30{,}56\cdot10^{-16}\ T^3 \text{J}/(\text{K}\cdot\text{m}^3).$$

Vu que pour le rayonnement la transformation isobare est en même temps une transformation isotherme, $C_p = C_T = \infty$, car la capacité calorifique à température constante est égale à l'infini. Cela résulte également de la relation

$$C_p = C_V - \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}$$

puisque la pression de radiation ne dépend pas du volume. Il s'ensuit que

$$\gamma = C_p/C_V = \infty, \quad C_p - C_V = \infty.$$

L'énergie d'une mole de gaz monoatomique vaut:

$$U = \frac{3}{2} RT;$$

la capacité calorifique par mole (molaire):

$$C_V = \frac{3}{2} R;$$

la capacité calorifique spécifique:

$$c_V = \frac{3R}{2V} = \frac{3\cdot2}{2\cdot22{,}4\cdot10^2} = 545 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{m}^3).$$

Ainsi,

$$c_V^{\text{ray}}/c_V^{\text{gaz}} = 5{,}6\cdot10^{-18}T^3.$$

A la température ordinaire ($\sim$ 300 K) le rapport des capacités calorifiques est extrêmement petit. Ces grandeurs ne deviennent comparables qu'à $T \approx \approx 10^6$ K.

10.27. L'énergie interne U d'un plasma vaut la somme de l'énergie cinétique U_{par} de mouvement désordonné des particules(énergie interne d'un gaz parfait) et de l'énergie moyenne E_e de leur interaction électrostatique:

$$U = U_{\text{par}} + U_e.$$

Ici, $U_{\text{par}} = C_V T + U_0$, $U_e = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2N} e_i\varphi_i$, où φ_i est le potentiel de champ créé par toutes les autres charges à l'endroit où se trouve la i-ième charge.

Dans le cas d'un plasma constitué par des particules de deux espèces chargées de signes contraires on a

$$U_e = 1/2\ Ne\varphi^+ - 1/2\ Ne\,\varphi^- = 1/2\ Ne\,(\varphi^+ - \varphi^-),$$

où φ^+ (φ^-) est le potentiel de champ produit par toutes les charges excepté la charge positive (négative) donnée à l'endroit où se trouve cette dernière.

Cherchons φ^+ et φ^-. Il est évident qu'à proximité immédiate d'une charge donnée e ce sont les charges de signe contraire qui prédominent. Si à une certaine distance r de cette charge la concentration de charges positives est n^+, et celle des charges négatives n^-, la densité de charge en cet endroit est $\rho(r) = e(n^+ - n^-)$. Le potentiel de champ engendré par toutes les charges (y compris la charge e) est donné par l'équation de Poisson $\Delta\varphi(r) = -4\pi\rho(r)$.

Les particules chargées se trouvent dans ce champ (self-consistent) qu'elles ont créé elles-mêmes. Leurs concentrations n^+ et n^- en un endroit donné se déterminent par la formule de Boltzmann (analogue à la formule barométrique donnant la densité de particules dans un champ de gravitation à une altitude Z: $n(Z) = n_0 e^{-mgZ/(kT)}$):

$$n^+(r) = n_0 e^{-e\varphi/(kT)} \quad \text{et} \quad n^-(r) = n_0 e^{e\varphi/(kT)},$$

où T est la température thermodynamique; $k = R/N$, la constante de Boltzmann; $n_0 = N/V$, la concentration moyenne de particules chargées d'un seul signe. Ainsi il vient

$$\rho = en_0 [e^{-e\varphi/(kT)} - e^{e\varphi/(kT)}], \quad \nabla^2\varphi = 4\pi en_0 [e^{e\varphi/(kT)} - e^{-e\varphi/(kT)}].$$

Dans le cas d'un plasma raréfié, l'énergie électrique moyenne de la charge $e\varphi$ est petite par rapport à l'énergie de l'agitation thermique de la particule transportant cette charge qui est égale à $3/2\ kT$, si bien que $e^{e\varphi/(kT)} = 1 + e\varphi/(kT)$ et $\Delta^2\varphi = \varkappa^2\varphi$, où $\varkappa^2 = 8\pi e^2 n_0/(kT)$.

Le champ étant pourvu de symétrie sphérique, $\nabla^2\varphi = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\varphi)$. Il en résulte que $\frac{d^2}{dr^2}(r\varphi) = \varkappa^3(r\varphi)$, d'où

$$r\varphi = C_1 e^{-\varkappa r} + C_2 e^{\varkappa r} \quad \text{et} \quad \varphi(r) = (C_1/r)\, e^{-\varkappa r} + (C_2/r)\, e^{-\varkappa r}.$$

La constante $C_2 = 0$, sinon le potentiel à une grande distance $(r \to \infty)$ de la charge considérée aurait une valeur infiniment grande, ce qui n'a pas de sens. Ainsi,

$$\varphi(r) = (C_1/r)\, e^{-\varkappa r}.$$

Le potentiel du champ produit par toutes les charges, sauf la charge donnée e au point distant de r de cette charge, est évidemment égal à

$$\varphi_1(r) = (C_1/r)\, e^{-\varkappa r} - e/r,$$

et au point où se trouve la charge elle-même $(r = 0)$

$$\varphi^+ = \lim_{r\to 0} \frac{1}{r}(C_1 e^{-\varkappa r} - e) = \lim_{r\to 0} \frac{1}{r}\left[C_1 - C_1\varkappa r + \frac{1}{2} C_1 (\varkappa r)^2 - \ldots - e\right] = \lim_{r\to 0} \frac{C_1 - e}{r} - C_1\varkappa.$$

Pour que cette grandeur ait une valeur finie, il faut poser $C_1 = e$, ce qui donne

$$\varphi^+ = -e\varkappa \quad \text{et} \quad \varphi^- = e\varkappa, \quad \varphi(r) = \frac{e}{r_i} e^{-\varkappa r} \quad \text{et} \quad \varphi_1(r) = \frac{e}{r}(e^{-\varkappa r} - 1).$$

La formule exprimant $\varphi(r)$ montre que le potentiel du champ au voisinage de la charge e dans le plasma décroît suivant une loi exponentielle. C'est là que réside une différence de principe entre le plasma et un milieu diélectrique homogène dans lequel le potentiel du champ produit par une charge extérieure est ε fois plus faible que dans le vide à toute distance de la charge.

Il est essentiel de noter que le potentiel $\varphi(r)$ est créé par la charge e et tou-

tes les autres charges du plasma ; il ne doit pas être considéré comme un potentiel de l'interaction double des particules mises sous écran.

La grandeur $d = 1/\varkappa = \sqrt{kTV/(8\pi e^2N)}$ qui caractérise la vitesse de diminution du potentiel de champ dans le plasma lorsque la distance à la charge e donnée augmente, c'est-à-dire la profondeur de pénétration d'un champ électrique extérieur dans le plasma, est appelé *rayon de Debye*. La décroissance de ce potentiel, plus rapide que la décroissance coulombienne, s'explique par le fait qu'autour de la charge considérée il se forme un nuage de particules de signe contraire. Ainsi,

$$U_e = {}^1/_2 Ne(\varphi^+ - \varphi^-) = -Ne^2\varkappa = -e^2N/d = -Ne^2 \sqrt{8\pi e^2N/(kTV)},$$

$$U = C_V T - Ne^2 \sqrt{8\pi e^2N/(kTV)}.$$

Alors que l'énergie interne U_{par} d'un gaz parfait est indépendante du volume, l'énergie E_c est inversement proportionnelle à $\sqrt{V}$, et dans un plasma fortement raréfié ($V \to \infty$) $U_c \to 0$ du fait que l'interaction entre les particules tend vers zéro.

10.28. Supposons que dans le volume V, à la température T, le rayonnement soit en équilibre avec un gaz parfait constitué de N électrons. Lorsque deux phases d'une réalité objective sont en équilibre entre elles, les potentiels chimiques de ces phases sont égaux et donc le potentiel chimique μ' du gaz électronique est égal au potentiel chimique $\mu'' = 0$ du rayonnement, ce qui donne

$$\mu' = u' - Ts' + pv' = 0, \tag{1}$$

où u', s', v' sont respectivement l'énergie, l'entropie et le volume par un électron de gaz et

$$u' = mc^2 + \frac{3}{2}kT \tag{2}$$

mc^2 étant l'énergie au repos de l'électron et $\frac{3}{2}kT$, son énergie cinétique moyenne)

$$s' = k \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}Ve^{5/2}}{Nh^3}, \tag{3}$$

et

$$pv' = kT, \tag{4}$$

puisque $pV = RT$. En reportant les expressions (2), (3) et (4) dans (1), on obtient pour la concentration des électrons en équilibre avec le rayonnement du corps noir

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-mc^2/(kT)}. \tag{5}$$

En introduisant dans cette formule $m = 9 \cdot 10^{-28}$ g, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $h = 6{,}624 \cdot 10^{-34}$ J·s, on constate que dans une unité de volume du rayonnement ne peut être créée qu'une seule paire électron-positron ($n = 1$) et ce à la température de près de 10 K (température stellaire).

Chapitre 11

11.1. L'énergie libre de la surface

$$F_\Sigma = \sigma\Sigma,$$

et son entropie

$$S_\Sigma = -\frac{\partial F_\Sigma}{\partial T} = -\Sigma\frac{d\sigma}{dT}.$$

Etant donné que dans une transformation adiabatique équilibrée l'entropie reste inchangée, la variation de température lors de la détente adiabatique de la pellicule se détermine à partir de l'équation

$$\sum \frac{d\sigma}{dT} = C^{te}.$$

La quantité de chaleur absorbée par la pellicule lors de la transformation isotherme équilibrée, lorsque sa surface augmente de Σ_1 à Σ_2, s'exprime par

$$Q = T\,[S_\Sigma\,(T,\ \Sigma_2) - S_\Sigma\,(T,\ \Sigma_1)] = -\,T\frac{d\sigma}{dT}(\Sigma_2 - \Sigma_1).$$

11.2. En modifiant la condition d'équilibre mécanique, la tension superficielle a pour effet que la pression de la vapeur en équilibre avec la goutte, c'est-à-dire la pression de la vapeur saturée de la goutte, dépend de la dimension de cette dernière. Cherchons cette dépendance.

Soit une goutte de liquide (première phase) de rayon r en équilibre avec sa vapeur (deuxième phase). A l'état d'équilibre,

$$\mu_1\,(p_1,\ T) = \mu_2\,(p_2,\ T).$$

Pour une surface plane

$$\mu_1\,(p,\ T) = \mu_2\,(p,\ T).$$

Vu que la compressibilité du liquide est faible, on peut écrire

$$\mu_1\,(p_1,\ T) - \mu_1\,(p,\ T) = (p_1 - p)\,\frac{\partial \mu_1}{\partial p} = v_1\frac{2\sigma}{r}\,. \qquad (1)$$

En considérant la vapeur comme un gaz parfait et connaissant le potentiel chimique d'un tel gaz, on trouve

$$\mu_2\,(p_2,\ T) - \mu_2\,(p,\ T) = kT\ln\,(p_2/p). \qquad (2)$$

Les premiers membres des équations (1) et (2) étant égaux, on obtient, en égalant entre eux leurs seconds membres,

$$p_2 = p\mathrm{e}^{2v_1\sigma/rkT}.$$

Cette formule montre que la pression de la vapeur saturée est plus grande pour les petites gouttes que pour les grandes.

C'est pour cette raison que le système constitué de gouttes de différentes dimensions sera à l'état d'équilibre instable: les petites gouttes s'évaporeront alors que les grandes gouttes croîtront.

11.3. Si les gouttes dans la vapeur acquièrent une charge électrique, elles commencent à croître, même si elles sont très petites, et cela non seulement dans une vapeur sursaturée, mais également dans une vapeur qui n'a pas encore atteint son état de saturation. Supposons qu'une goutte de rayon r acquière un ion de charge e et de rayon a; à l'état d'équilibre l'ion se dispose au centre de la goutte. Si une telle goutte commence à croître, il en résultera une diminution de l'énergie de Gibbs du système. En effet, analogiquement à la formule (11.14), l'expression donnant $\Delta\Phi$ dans le cas où une goutte se forme autour d'un ion est la suivante:

$$\Delta\Phi = 4\pi r^2/(3v_2)\,(\mu_2 - \mu_1) + 4\pi\sigma r^2 + \Delta\Phi_e,$$

où $\Delta\Phi_e$ est la variation de l'énergie de Gibbs du champ électrique, due à la formation d'une goutte chargée (μ_2 étant le potentiel chimique de la goutte), égale à la différence entre l'énergie du champ produit par l'ion se trouvant au

centre de la goutte et l'énergie du champ créé par un ion libre:

$$\Delta\Phi_e = \frac{\varepsilon}{8\pi}\int_a^r E_1^2\,dV + \frac{1}{8\pi}\int_r^\infty E^2\,dV - \frac{1}{8\pi}\int_a^\infty E^2\,dV = \frac{\varepsilon}{8\pi}\int_a^r E_1^2\,dV -$$

$$-\frac{1}{8\pi}\int_a^r E^2\,dV = \frac{e^2}{2}\int_a^r \frac{dr}{\varepsilon r^2} - \frac{e^2}{2}\int_a^r \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{2r}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2a}\left(\frac{1}{\varepsilon}-1\right)$$

(où E_1 est l'intensité du champ à l'intérieur de la goutte; E, l'intensité du champ à l'extérieur de la goutte; ε, la permittivité diélectrique de la goutte). Ainsi,

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi r^3}{3v_2}(\mu_2-\mu_1) + 4\pi\sigma r^2 + \frac{e^2}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{a}\right). \qquad (1)$$

Le dernier terme dans la formule (1) est négatif, et son module est d'autant plus grand que la goutte (deuxième phase) est plus grande. Par conséquent, lorsque la goutte croît grâce au champ électrique, $\Delta\Phi$ diminue; si la goutte s'évapore toujours en l'absence de charge pour $\mu_2 > \mu_1$, quelle que soit sa dimension, maintenant, en présence de charge la goutte, même si elle est petite, peut conduire lors de sa croissance, lorsque $\mu_2 > \mu_1$, à une diminution de $\Delta\Phi$ en provoquant ainsi la condensation.

Cette croissance sera d'autant plus intense dans une vapeur faiblement sursaturée lorsque $\mu_2 < \mu_1$. Un tel état de la vapeur est créé dans la chambre de Wilson et l'effet de condensation intense qui en résulte est utilisé pour la détection des traces des particules ionisantes rapides: *l'apparition d'ions sur le parcours d'une particule provoque la condensation de la vapeur sursaturée sur la particule, de sorte que sa trace devient visible.*

Pour la détection de particules élémentaires de hautes énergies la chambre de Wilson est peu appropriée parce que le pouvoir de ralentissement de la vapeur est très faible. L'appareil détecteur de particules utilisé en physique des hautes énergies est la *chambre à bulles*, mise au point en 1952, qui est essentiellement constituée d'un volume fermé contenant un liquide transparent surchauffé quelconque. Lorsqu'une particule ionisante traverse la chambre, un « chapelet » de bulles se forme le long de sa trajectoire par suite d'une ébullition intense du liquide, de sorte que la trace de la particule devient parfaitement visible.

11.4. On considère d'ordinaire que la tension superficielle tend à réduire la surface. Existe-t-il une tension de signe opposé qui tendrait à augmenter la surface? De telles actions existent et sont effectivement observées dans les phénomènes de dissolution mutuelle de liquides.

Au début, sur la surface de contact de deux liquides non miscibles, tels que l'eau et le phénol, portés à des températures peu élevées, il se produit une tension superficielle ordinaire qui tend à réduire la surface du liquide. Lorsque la température s'élève (et tandis que les liquides se dissolvent de plus en plus l'un dans l'autre), cette tension devient de plus en plus petite et finit par s'annuler. En même temps, les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre, quelles que soient leurs quantités. On peut en conclure qu'entre les liquides solubles en toute quantité il s'établit une tension superficielle de signe opposé. Si de tels liquides sont mis en contact, leur surface totale tend à prendre la valeur maximale qui est atteinte lorsque les deux liquides sont entièrement mélangés. Ainsi, le phénomène de dissolution est lié aux phénomènes de tension superficielle.

Chapitre 12

12.1. D'après l'équation de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(V_2-V_1)}, \qquad (1)$$

où V_2 est le volume molaire de la vapeur; V_1, le volume molaire du liquide. Loin du point critique $V_2 \gg V_1$. Si l'on suppose que les vapeurs saturées satisfont à l'équation de Clapeyron-Mendéléev, l'équation (1) prend la forme $\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda p}{RT^2}$, d'où

$$\ln p = -\lambda/(RT) + i \quad \text{et} \quad p = C^{\text{te}} \cdot e^{-\lambda/(RT)},$$

où i est la *constante chimique*.

12.2. De l'équation de Clausius-Clapeyron on tire

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V_2 - V_1),$$

où V_1 et V_2 sont les volumes molaires respectivement du corps solide et de sa vapeur. Etant donné que $V_2 \gg V_1$ et en appliquant à la vapeur l'équation d'état du gaz parfait, on obtient

$$\lambda = \frac{dp}{dT} \frac{RT^2}{p} = 60974{,}5 \text{ J/mole}.$$

12.3. Déterminer la pression sous laquelle l'eau se met en état d'ébullition à $T = 95\ °C + 273\ °C = 368$ K, c'est de trouver la pression de la vapeur saturée à cette température. D'après le problème 12.1, $p = Ce^{-\lambda/(RT)}$. A $T = 373$ K, la pression de la vapeur $p_1 = Ce^{-\lambda/(RT_1)} = 1033{,}6$ hPa, d'où

$$C = p_1 \exp\left[\frac{\lambda}{RT_1}\right] \quad \text{et} \quad p = p_1 \exp\left[-\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] =$$
$$= 1033{,}6 \exp\left[-\frac{539 \cdot 18}{2}\left(\frac{1}{368} - \frac{1}{373}\right)\right] = 745.9 \text{ hPa}.$$

12.4. La relation entre la chaleur de fusion λ_{23}, la chaleur de vaporisation du liquide λ_{12} et la chaleur de sublimation λ_{13} découle directement du fait que dans une transformation isotherme fermée le travail et donc la quantité de chaleur sont nuls

$$\lambda_{23} + \lambda_1 + \lambda_{31} = 0,$$

d'où $\lambda_{13} = \lambda_{23} + \lambda_{12}$.

12.5. Pour déterminer la variation de la chaleur de changement de phase en fonction de la température il est nécessaire de calculer la dérivée $d\lambda/dT$ le long de la courbe d'équilibre entre les phases $p = p(T)$. Il vient

$$\frac{d\lambda}{dT} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T \frac{\lambda}{(V'' - V')T}.$$

La chaleur de transition de la substance de la première phase à la deuxième $\lambda = T\Delta S = T(S'' - S')$ ou $\lambda = H'' - H'$ puisque le changement de phase est une transformation isotherme-isobare. Dès lors

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}(H'' - H') = C''_p - C'_p.$$

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}(H'' - H') = T\frac{\partial}{\partial p}(S'' - S')_T + V'' - V' =$$
$$= V'' - V' - T(V''\alpha'' - V'\alpha'),$$

parce que $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p = -V\alpha$ (α étant le coefficient de dilatation thermique). Ainsi,

$$\frac{d\lambda}{dT} = C''_p - C'_p + \frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda(V''\alpha'' - V'\alpha')}{V'' - V'}.$$

Dans le cas de vaporisation ou de sublimation, lorsque la deuxième phase peut être considérée comme un gaz parfait ($V'' \gg V'$, $\alpha = 1/T$),

$$\frac{d\lambda}{dT} = C''_p - C'_p.$$

12.6. La capacité calorifique du système s'exprime par

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T\frac{dS}{dT}.$$

Pour déterminer la capacité calorifique C'' de la vapeur saturée, il faut calculer la dérivée dS''/dT le long de la courbe d'équilibre liquilde-vapeur $p = p(T)$ (ce qui correspond au processus de chauffage au cours duquel la vapeur reste tout le temps saturée):

$$\frac{dS''}{dT} = \left(\frac{\partial S''}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S''}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}.$$

En utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron et l'égalité $(\partial S''/\partial p_T) = -(\partial V''/\partial T)_p = -V''\alpha''$ (α'' étant le coefficient de dilatation thermique de la vapeur) pour la capacité calorifique de la vapeur saturée, on obtient

$$C'' = C_p - \lambda V''\alpha/(V'' - V').$$

Loin du point critique, $V'' \gg V'$, si bien qu'en considérant la vapeur comme un gaz parfait ($\alpha'' = 1/T$), on trouve

$$C'' = C''_p - \lambda/T.$$

Mais $C''_p - C'_p \approx d\lambda/dT$ (v. problème 12.5) et donc $C'' = C'_p + d\lambda/dT - \lambda/T$. Selon les conditions, $C''_p \gtrless 0$. Pour l'eau, par exemple,

$$C''_p = 4{,}23\cdot10^3 \text{ J/(kg·K)},\quad \lambda = 2{,}26\cdot10^6 \text{ J/kg},$$
$$d\lambda/dT = -2{,}68\cdot10^3 \text{ J/(kg·K)},$$

par conséquent, la capacité calorifique de la vapeur d'eau saturée à 100 °C est égale à $C'' = 4{,}48\cdot10^3$ J/(kg·K). D'une façon générale, C'' augmente avec la température, passe par zéro à 489,43 °C et devient positive à une température plus élevée.

Si $C'' < 0$, la température de la vapeur d'eau saturée augmente lorsque la chaleur est enlevée au système. C'est pourquoi si la vapeur d'eau saturée à 100 °C est soumise à une compression adiabatique, l'augmentation de la température qui en résulte sera si grande que cette vapeur devient non saturée et ne se condense pas. Au contraire, la détente adiabatique de la vapeur provoque sa condensation, ce qui est utilisé dans la chambre de Wilson pour l'observation du parcours de particules ionisantes. A une température supérieure à 489,43 °C, la vapeur d'eau se comporte à l'inverse, température à laquelle elle devient saturée tant lors de la compression que lors de la détente.

12.7. Par hypothèse, $C_n = \alpha T$, $C_s = \beta T^3$. Mais $C = T(\partial S/\partial T)$ et donc $S_n = \alpha T$, $S_s = \frac{1}{3}\beta T^3$. A la température critique $S_n = S_s$ (transition de phase du deuxième ordre). Par suite, $\alpha T_c = \frac{1}{3}\beta T_c^3$ et $C_s = 3C_n$.

12.8. Le concept suivant lequel les supraconducteurs seraient tout simplement des conducteurs parfaits soulève des difficultés de nature thermodynamique et est en contradiction avec la thermodynamique des supraconducteurs, c'est-à-dire avec leur comportement réel dans un champ magnétique. En effet, suivant l'une des équations de l'électrodynamique $\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, et d'après

la loi d'Ohm $E = \frac{1}{\sigma} j$. Lorsque la résistivité électrique tend vers zéro, σ tend vers l'infini et l'intensité E de champ électrique tend vers zéro. Cela signifie qu'à la limite lorsque la résistance électrique est nulle, $\partial B/\partial t = 0$, c'est-à-dire que l'induction magnétique $B = C^{te}$. Il s'ensuit que si le conducteur se trouvait dans un champ magnétique avant d'être refroidi à une température inférieure à celle de transition, l'induction B conservera sa valeur initiale. Au contraire, si le conducteur a été d'abord refroidi à une température inférieure à celle de transition et ensuite introduit dans un champ magnétique, l'induction B sera toujours nulle. Ainsi, l'état final du conducteur dépend du procédé par lequel il a été atteint. En d'autres termes, l'état interne d'un échantillon se définit non seluement par les valeurs des facteurs externes H et T mais également par son évolution antérieure. L'état de conductivité infinie n'est donc pas un état d'équilibre thermique, parce que les mêmes conditions extérieures ne conduisent pas d'une façon univoque à un même état interne. Cette difficulté thermodynamique indique que la supraconductivité ne se réduit pas à un état de conductivité infinie: un supraconducteur et un métal de conductivité infinie diffèrent l'un de l'autre. Ce fait a été établi expérimentalement en 1933 par *Meissner*, qui a découvert que dès que le métal est refroidi à une température inférieure à celle de transition, le champ se trouve repoussé de son intérieur et l'induction magnétique B devient nulle. Ainsi, l'effet Meissner interdit totalement l'induction magnétique à l'intérieur d'un supraconducteur, qu'il soit introduit dans le champ magnétique après ou avant son refroidissement.

12.9. En examinant la thermodynamique de la transition supraconductrice on n'a pas tenu compte de la variation du volume dans cette transition ni de la variation de H_c avec la pression. Tenons compte de ces variations et cherchons les expressions de $\Delta\alpha$ et $\Delta\varepsilon$.

Pour un cylindre supraconducteur de longueur quasi infinie et de volume V_s placé dans un champ magnétique parallèle H, la formule (12.17) donne

$$\Phi_s(H, T) - \Phi_s(0, T) = V_s H^2/(8\pi),$$

d'où on obtient, en dérivant par rapport à p, à T et H constants,

$$V_s(H, T) - V_s(0, T) = \frac{H^2}{8\pi}\left(\frac{\partial V_s}{\partial p}\right)_T. \tag{1}$$

La dérivation par rapport à p, à T constante, de l'équation fondamentale de la thermodynamique des supraconducteurs

$$\Phi_n(H_c, T) = \Phi_s(0, T) + V_s H_c^2/(8\pi)$$

donne

$$V_n(H_c, T) - V_s(0, T) = \frac{H_c^2}{8\pi}\left(\frac{\partial V_s}{\partial p}\right)_T + \frac{V_s H_c}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T. \tag{2}$$

En soustrayant (1) de (2), on obtient la variation du volume lors de la transition supraconductrice:

$$V_n(H_c, T) - V_s(H_c, T) = \frac{V_s H_c}{4}\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T. \tag{3}$$

Les dérivées des deux membres de la formule (3) par rapport à T et p donnent les expressions des variations que subissent le coefficient de dilatation thermique α et le module d'élasticité K dans cette transition. A $T = T_c$ et $H_c = 0$, on obtient

$$\alpha_n - \alpha_s = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial H_c}{\partial T}\frac{\partial H_c}{\partial p}, \quad K_n - K_s = \frac{K_s^2}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)^2.$$

12.10. Pour un corps magnétique placé dans un champ magnétique H

$$d\Phi = -S\,dT - J\,dH.$$

En y portant pour le supraconducteur $M_s = -H/(4\pi)$ et en intégrant, on obtient

$$\Phi_s(H) = \Phi_s(0) + 1/(8\pi)\,H^2.$$

Le long de la courbe de champ critique, où n et s sont en équilibre, les potentiels thermodynamiques spécifiques sont les mêmes pour les deux états, si bien que

$$\Phi_n = \Phi_s = \Phi_s(0) + \frac{1}{8\pi} H_c^2, \quad \Phi_n - \Phi_s(0) = \frac{1}{8\pi} H_c^2$$

et

$$S_n - S_s = -\frac{H_c}{4\pi}\frac{dH_c}{dT}, \tag{1}$$

où S_s est prise en l'absence de champ. La différence entre les capacités calorifiques s'exprime par

$$\Delta C = C_s - C_n = T\frac{d}{dS}(S_s - S_n) = \frac{TH_c}{4\pi}\frac{d^2H_c}{dT^2} + \frac{T}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2. \tag{2}$$

A $T = T_c$, l'intensité du champ critique $H_c = 0$ et de l'équation (1) on obtient $S_n = S_s$, et de l'équation (2)

$$\Delta C = \frac{T}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2.$$

Pour $H_c(T) = H_0[1-(T/T_c)^2]$ on trouve

$$S_n - S_s = \frac{H_0^2T}{2\pi T_c^2}\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right], \quad C_n - C_s = \frac{H_0^2T}{2\pi T_0^2}\left[1-3\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right].$$

12.11. Au point critique

$$(\partial p/\partial V)_T = 0, \tag{1}$$

$$(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0, \tag{2}$$

$$(\partial^3 p/\partial V^3)_T < 0.$$

A partir de deux équations indépendantes (1) et (2) on détermine de façon univoque les paramètres critiques V_c et T_c. Deux équations $f(T, V) = 0$ et $\varphi(T, V) = 0$ sont indépendantes l'une de l'autre si $\partial(f, \varphi)/\partial(T, V) \neq 0$.

Dans le cas contraire, l'une de deux équations est une conséquence de l'autre et ces équations comportent une infinité de solutions.

Dans le cas considéré, $f = (\partial p/\partial V)_T = 0$ et $\varphi = (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$, si bien que la condition d'indépendance des équations (1) et (2)

$$\frac{\partial(\partial p/\partial V,\ \partial^2 p/\partial V^2)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial^2 p}{\partial V\,\partial T}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_T \neq 0$$

permet de trouver qu'au point critique $\partial^2 p/\partial V \partial T \neq 0$.

12.12. Le coefficient de Joule-Thomson

$$\mu = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \tag{1}$$

devient indéterminé au point critique puisqu'en ce point $C_p = \infty$ et la dérivée

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}, \tag{2}$$

déterminée à partir de l'identité thermodynamique connue est elle aussi égale à l'infini. Il convient donc de commencer par transformer l'expression (1). Pour cela, en utilisant la formule (2), mettons le numérateur et le dénominateur de l'expression (1) sous la forme suivante:

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}\left[1+\frac{V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/pV)_V}\right],$$

$$C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{T(\partial p/\partial T)_V^2}{(\partial p/\partial V)_T}\left[1-\frac{C_V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/\partial T)_V^2}\right].$$

En reportant ces expressions dans la formule (1), on obtient

$$\mu = \left[1+\frac{V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/\partial T)_T}\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^{-1}\left[1-\frac{C_V}{T}\frac{(\partial p/\partial V)_T}{(\partial p/\partial T)_V^2}\right]^{-1},$$

d'où, au point critique,

$$\mu = \frac{1}{(\partial p/\partial T)_V}.$$

Ainsi, le coefficient de Joule-Thomson au point critique est égal à l'inverse du coefficient angulaire de variation de la courbe pression en fonction de la température en ce point. Au voisinage du point critique, la dérivée $(\partial p/\partial T)_V$ ne varie presque pas, alors que la divergence de $(\partial V/\partial p)_T$ est plus rapide que celle de C_V; d'après les données expérimentales récentes cette dernière varie suivant une loi puissance $C_V \sim |T - T_c|^{-\alpha}$, où $\alpha = 1/8$.

12.13. La vitesse du son à la limite basse fréquence a pour expression

$$u_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S} = V\sqrt{-\frac{1}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S},$$

où M est la masse molaire.

Les résultats des mesures montrent que $(\partial p/\partial V)_S$ s'approche de zéro lorsque $T \to T_c$. La vitesse du son au point critique est donc nulle.

Chapitre 13

13.1. Isolons par la pensée un certain volume dans un corps inégalement chauffé. En admettant un équilibre local et en supposant que le flux de particules est nul, on obtient l'équation fondamentale de la thermodynamique des processus irréversibles pour le volume considéré sous la forme

$$\frac{\delta Q}{dt} = \frac{dU}{dt}.$$

Si $\mathbf{I}$ est la densité de flux de chaleur, l'énergie dans le volume considéré ne peut varier que par suite de l'apport de chaleur de la part de l'extérieur à travers la surface Σ qui limite ce volume, ce qui permet d'écrire

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\oint_\Sigma I_n\, d\Sigma = -\int \operatorname{div}\mathbf{I}\, dV,$$

et la quantité de chaleur fournie à un élément de volume est égale à $\frac{\delta q}{dt}dV = -\operatorname{div}\mathbf{I}\,dV$, d'où

$$\frac{ds}{dt}dV = -\frac{1}{T}\operatorname{div}\mathbf{I}\,dv,$$

et la variation d'entropie du système

$$\frac{dS}{dt} = -\int\limits_V \frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{I}\, dV,$$

ou

$$\frac{dS}{dt} = -\int\limits_V \operatorname{div} \mathbf{I}\, dV + \int\limits_V \left(\mathbf{I}.\ \operatorname{grad} \frac{1}{T}\right) dV =$$

$$= -\oint \frac{I_n}{T} d\Sigma - \int [\mathbf{I}.\ (1/T^2) \operatorname{grad} T]\, dV,$$

où $-I_n d\Sigma = \delta q_n$ est la quantité de chaleur fournie au système en 1 s à travers un élément de surface. Etant donné que $\mathbf{I} = -\varkappa \operatorname{grad} T$, on obtient

$$\frac{dS}{dt} \oint \frac{\delta q_n}{T} + \int \varkappa \left(\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right)^2 dV. \qquad (1)$$

Ici, le premier terme exprime la variation d'entropie du système due à la chaleur qui lui est fournie. Cette grandeur intervient au second membre de l'inégalité de Clausius établie en thermodynamique classique. Le second terme traduit la variation d'entropie due à l'irréversibilité du processus de conduction thermique à l'intérieur du volume considéré. Puisque ce terme est toujours positif, l'expression (1), de même que l'expression générale (13.6), ne contredit pas l'inégalité de Clausius.

13.2. Lorsque deux corps sont mis en contact thermique de sorte que le corps à la température T reçoit une quantité de chaleur Q de la part du corps à la température $T + \Delta T$, la variation d'entropie totale (ΔT étant petit) s'exprime par

$$\Delta S = \frac{Q}{T} - \frac{Q}{T + \Delta T} \approx \frac{Q\,\Delta T}{T^2} > 0.$$

Si pendant un intervalle de temps dt l'échange de chaleur s'est produit dans le volume $V = F \cdot \Delta x$ (où F est la surface de contact des corps), la vitesse de production d'entropie par unité de volume a pour valeur

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (\Delta S) = \frac{1}{F} \frac{\delta Q}{dt} \frac{1}{T^2} \frac{\Delta T}{\Delta x} = -I_x \frac{1}{T^2} \operatorname{grad}_x T = I_x X,$$

où I_x est la composante de la densité de flux de chaleur suivant l'axe x; $X = -(1/T^2) \operatorname{grad} T$, la force correspondant à ce flux.

Dans le cas général de l'échange de chaleur

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} (\mathbf{I}, \operatorname{grad} T) = \sum_{i=1}^{3} I_i X_i = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{3} I_i x_i.$$

13.3. Si sous l'action d'une f.é.m. $\mathscr{E}$ un circuit électrique est parcouru par un courant d'intensité I, il s'y dégage suivant la loi de Joule-Lenz une quantité de chaleur $Q = \mathscr{E} I$ par unité de temps et la quantité de chaleur dégagée par unité de temps dans le volume unitaire du contour (dans le cas général inhomogène) s'exprime par

$$q = -(\mathbf{j}, \operatorname{grad} \varphi)$$

où $\mathbf{j}$ est la densité de courant; φ, le potentiel de champ électrique. A l'état stationnaire, lorsque la température du contour est maintenue constante, l'énergie électrique est transférée en totalité au milieu extérieur sous forme de chaleur.

De ce fait, la vitesse d'apparition de l'entropie dans le contour a pour valeur

$$S = Q/T = (1/T)\,EI,$$

et la production d'entropie, c'est-à-dire la vitesse de son apparition locale, est égale à

$$\sigma = \frac{q}{T} = -\frac{1}{T}\,(\mathrm{j},\ \mathrm{grad}\ \varphi).$$

13.4. La production d'entropie représente une forme quadratique déterminée positive des forces thermodynamiques

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} L_{ik} I_i I_k > 0.$$

Mais une forme quadratique est positive déterminée si le déterminant constitué de ses coefficients L_{ik} et ses mineurs diagonaux, obtenus par élimination successive des lignes et des colonnes, sont positifs. Ce sont ces conditions imposées aux coefficients L_{ik} qui expriment leurs propriétés indiquées dans l'énoncé du problème.

13.5. Supposons que dans un mélange on maintient un gradient de température qui fait apparaître un gradient de concentration. Supposons également que le mélange considéré est à deux composants. Supposons enfin que la concentration du composant 1 augmente près de la paroi chaude du réservoir contenant ce mélange. Ajoutons une certaine quantité de substance dans la partie froide du réservoir. Il en résulte une baisse du gradient de concentration. Cette baisse provoque, d'après le principe de Le Chatelier, l'apparition d'un flux transportant une certaine quantité de substance 1 vers le côté chaud du réservoir. Ainsi, la perturbation est compensée par ce flux comme l'exige le principe de Le Chatelier.

Chapitre 14

14.1. Considérons un système isolé qui est le siège d'un processus de relaxation correspondant à un paramètre interne ξ. Supposons que ce système s'écarte un peu de son état initial défini par une température T_0, une pression p_0 et un paramètre interne $\xi_0\,(T_0,\ p_0)$. Pareillement à la formule (14.8), on a dans des conditions voisines de celles d'équilibre

$$\frac{d\xi}{dt} = aA, \tag{1}$$

où A est l'affinité de la transformation interne ; a, un coefficient phénoménologique dépendant de T_0, p_0, ξ_0. Prenons comme paramètres indépendants T et p. Alors, $A = A\,(T,\ p,\ \xi)$. Dans ce cas, comme dans celui de (14.8), la valeur de A à l'état initial est nulle. Pour des conditions proches de celles d'équilibre on a

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi}(T - T_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi}(p - p_0) + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p}(\xi - \xi_0). \tag{2}$$

L'équation d'état du système au voisinage de l'état initial peut être mise sous la forme

$$V = V\,(T,\ p\ \xi). \tag{3}$$

Les dérivées partielles entrant dans les formules (2) et (3) se rapportent à l'état initial et sont donc des constantes pour le système donné. Exprimons-

les moyennant les coefficients thermodynamiques, il vient

$$\begin{gathered}(\partial V/\partial T)_{p,\xi} = \alpha V_0, \quad (\partial V/\partial p)_{T,\xi} = -\beta V_0, \\ (\partial A/\partial p)_{T,\xi} = -(\partial V/\partial \xi)_{T,p} = -V_{T,p}, \\ (\partial A/\partial \xi)_{p,T} = (dS/\partial \xi)_{T,p} = S_{T,p},\end{gathered} \tag{4}$$

où α est le coefficient de dilatation; β, le coefficient de compressibilité isotherme; $V_{T,p}$, la variation du volume par suite de la réaction; $S_{p,T}$, l'entropie de la réaction.

Les équations (1) et (3) prennent la forme suivante:

$$\xi = aS_{T,p}(T - T_0) - aV_{T,p}(p - p_0) + a(\partial A/\partial S)_{T,p}(\xi - \xi_0), \tag{5}$$

$$V_{T,p}(\xi - \xi_0) = V - V_0 - aV_0(T - T_0) + \beta V_0(p - p_0). \tag{6}$$

En dérivant l'équation (6) par rapport au temps, on obtient

$$V_{p,T}\dot{\xi} = \dot{V} - \alpha V_0 \dot{T} + \beta V_0 \dot{p}. \tag{7}$$

En faisant disparaître $(\xi - \xi_0)$ et $\dot{\xi}$ dans les équations (5) à (7), on trouve

$$\dot{V} + \beta V_0 \dot{p} - \alpha V_0 \dot{T} = a(\partial A/\partial \xi)_{T,p}(V - V_0) + a[\beta V_0(\partial A/\partial \xi)_{T,p} - V^2_{T,p}](p - p_0) + \\ + a[S_{T,p}V_{T,p} - \alpha V_0(\partial A/\partial \xi)_{T,p}](T - T_0). \tag{8}$$

Puisque $A = A(T, p, \xi)$ et $V = V(T, p, \xi)$, on a

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{p,V} + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} \frac{(\partial V/\partial \xi)_{p,T}}{(\partial V/\partial T)_{p,\xi}},$$

et, en utilisant la formule (4), on obtient

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{p,V} + S_{T,p}\frac{V_{T,p}}{\alpha V_0}.$$

D'une manière analogue,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V} + \frac{V^2_{T,p}}{\beta V_0}.$$

L'équation (8) prend donc la forme

$$\dot{V} + \beta V_0 \dot{p} - \alpha V_0 \dot{T} = a(\partial A/\partial \xi)_{T,p}(V - V_0) + \\ + a\beta V_0(\partial A/\partial \xi)_{T,V}(p - p_0) - a\alpha V_0(\partial A/\partial \xi)_{p,V}(T - T_0). \tag{9}$$

Introduisons les temps de relaxation des processus de transformation interne isotherme-isobare, $\tau_{T,p}$, isotherme-isochore $\tau_{T,V}$ et isobare-isochore $\tau_{p,V}$:

$$\frac{1}{\tau_{T,p}} = -a\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p}, \quad \frac{1}{\tau_{T,V}} = -a\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,V}, \quad \frac{1}{\tau_{p,V}} = -a\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{p,V}.$$

En utilisant ces relations dans la formule (9), on obtient l'équation d'état dynamique sous forme différentielle:

$$\dot{V} + \frac{1}{\tau_{T,p}}(V - V_0) + \beta V_0\left[\dot{p} + \frac{1}{\tau_{T,V}}(p - p_0)\right] - \alpha V_0\left[\dot{T} + \frac{1}{\tau_{p,V}}(T - T_0)\right] = 0.$$

Cette équation lie entre elles les variables T, p, V et leurs dérivées $\dot{T}$, $\dot{p}$, $\dot{V}$. Elle fait intervenir les grandeurs déterminées par les conditions d'équilibre (α et β) et trois temps de relaxation: $\tau_{T,p}$, $\tau_{T,V}$ et $\tau_{p,V}$. Si toutes ces grandeurs sont connues, on peut calculer, par exemple, la variation du volume avec le

temps, c'est-à-dire obtenir la fonction $V(t)$ si la pression et la température sont données en fonction du temps: $p(t)$ et $T(t)$.

On obtient
pour la relaxation de volume à température et pression constantes

$$V - V_0 = ce^{-t/\tau_{T,p}};$$

pour la relaxation de pression à température et volume constants

$$p - p_0 = c_1 e^{-/t\tau_{T,V}};$$

pour la relaxation de température à pression et volume constants

$$T - T_0 = c_2 e^{t/\tau_{p,V}},$$

où c, c_1 et c_2 sont des constantes d'intégration dont les valeurs dépendent des conditions initiales.

14.2. Si l'on introduit dans l'expression donnant la densité de flux d'entropie dans un conducteur thermiquement inhomogène parcouru par un courant [v. (14.81)] l'expression de **I** donnée par la formule (14.22), on obtient

$$\mathbf{S} = -\frac{\Pi}{T}\mathbf{j} - \frac{\varkappa}{T}\operatorname{grad} T.$$

Ici, le premier terme exprime le flux d'entropie dû au déplacement des charges (au courant électrique) et le second terme, le flux d'entropie par suite de la conduction thermique. Désignons la valeur du premier terme par S_j. Alors, $S_j = \Pi j/T$ et $\Pi = TS_j/j$. En utilisant les relations (14.24) et (14.26), on obtient

$$\alpha = \frac{1}{j} S_j \quad \text{et} \quad \tau = \frac{T}{j}\frac{\partial S_j}{\partial T}.$$

D'une manière analogue,

$$\varkappa = \frac{T}{|\nabla T|} S_{\nabla T}.$$

Ces relations montrent que les phénomènes thermo-électriques sont liés au transport de l'entropie par le courant électrique, ce qui explique leur relative « réversibilité ».

14.3. Déterminons l'énergie moyenne u^* transportée par une molécule lors de son passage à travers un petit orifice dans le cas d'un gaz de Knudsen très fortement raréfié en admettant que le diamètre de l'orifice reliant les deux réservoirs remplis de gaz est petit par rapport au libre parcours moyen de la molécule.

Supposons que l'axe x est perpendiculaire au plan de l'orifice. Si n est la densité du nombre de molécules, la densité moyenne des molécules dont la composante suivant l'axe x de la vitesse est comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ sera d'après Maxwell égale à

$$dn(v_x) = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/(2kT)}\, dv_x.$$

Le flux moyen de molécules par unité de surface de l'orifice et par unité de temps s'exprime par

$$I_2 = \int_0^\infty v_x\, dn(v_x) = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Le flux moyen d'énergie par unité de temps et par unité de surface de l'orifice suivant l'axe x s'exprime par

$$I_1 = \int_0^\infty \frac{mv_x^2}{2} v_x \, dn(v_x) = nkT \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Chaque molécule transporte une énergie cinétique égale à

$$1/2 \; mv^2 = 1/2 \; mv_x^2 + 1/2 \; mv_y^2 + 1/2 \; mv_z^2.$$

La valeur moyenne $\langle mv_x^2/2\rangle$ pour les molécules qui passent par l'orifice est égale au rapport du flux moyen d'énergie au flux moyen de molécules:

$$\langle mv_x^2\rangle/2 = I_1/I_2 = kT.$$

Cette valeur est deux fois plus grande que l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté ($kT/2$), parce que la probabilité du passage par l'orifice est plus élevée pour les molécules plus rapides que pour les molécules plus lentes.

Les valeurs moyennes $\langle mv_y^2/2\rangle$ et $\langle mv_z^2/2\rangle$ sont égales à $kT/2$. Cela signifie que l'énergie moyenne transportée par les molécules passant par l'orifice est égale à

$$\langle 1/2 \; mv_2\rangle = kT + 1/2 \; kT + 1/2 \; kT = 2 \; kT,$$

et l'énergie molaire moyenne du transport est égale à

$$U^* = 2RT.$$

14.4. Le principe de Prigogine indique que lors du passage du système à l'état stationnaire la production de l'entropie diminue et, lorsque l'état stationnaire est atteint, cette grandeur prend sa valeur minimale compatible avec les conditions extérieures. Quant à l'entropie du système elle-même, elle diminue souvent au cours de l'établissement de l'état stationnaire. Illustrons-le sur l'exemple de gaz de Knudsen. Supposons que des récipients remplis de gaz de Knudsen et reliés par un capillaire ont le même volume et contiennent chacun une mole de gaz à l'état initial:

$$\nu_0' = \nu_0'' = 1, \quad \nu' + \nu'' = 2. \tag{1}$$

A l'état stationnaire, la répartition de la substance est donnée par l'équation

$$p'/p'' = \sqrt{T'/T''}$$

ou

$$\nu'/\nu'' = \sqrt{T''/T} = \sqrt{1 + \Delta T/T}, \tag{2}$$

puisque $p' = \nu' RT/V$ et $p'' = \nu'' RT/V$. En utilisant la deuxième équation (1) et l'équation (2), on obtient

$$\nu_{st}' = \frac{2(1+\Delta T/T)^{1/2}}{1+(1+\Delta T/T)^{1/2}}, \quad \nu_{st}'' = \frac{2}{1+(1+\Delta T/T)^{1/2}}.$$

L'entropie de ν moles d'un gaz parfait étant égale à

$$S = \nu \left[f(T) - R \ln \frac{\nu}{V} \right] \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu \partial f(T)}{\partial T} = \frac{C_V}{T},$$

on obtient pour l'entropie du système

$$S = \nu' \left[f(T) - R \ln (\nu'/(T)) \right] + \nu'' \left[f(T + \Delta T) - R \ln (\nu''/V) \right].$$

En appliquant cette équation aux états initial et stationnaire et en développant ensuite $f(T + \Delta T)$ en série de puissances de $\Delta T/2T$, on obtient

$$S_{st} - S_0 = - {}^1/_{16} (4C_V + R) (\Delta T/T)^2 < 0.$$

Cela signifie que l'entropie du système est plus petite à l'état stationnaire qu'à l'état initial. Il en est de même pour la thermodiffusion. La séparation des substances qui se produit dans ce cas correspond à une diminution de l'entropie par rapport à sa valeur initiale. Néanmoins dans certains cas l'entropie augmente.

14.5. La thermodynamique étudie les lois générales qui régissent les systèmes constitués d'un très grand nombre de particules en faisant abstraction des particularités spécifiques des objets considérés et du mécanisme d'évolution des processus. Cela permet de généraliser ses conclusions à tous les systèmes, y compris aux organismes vivants, si ces systèmes satisfont aux limitations imposées par la thermodynamique.

La thermodynamique classique, dont l'objet est l'étude des processus équilibrés, ne peut être appliquée à la biologie que d'une façon grossièrement approchée parce que les organismes vivants ne sont pas à l'état d'équilibre. Cela explique pourquoi de nombreuses tentatives faites en vue d'utiliser la thermodynamique classique pour l'analyse des phénomènes biologiques n'ont pas été couronnées de succès

Considéré au point de vue thermodynamique, l'organisme vivant est un système ouvert à l'intérieur duquel évoluent divers processus irréversibles (réactions chimiques, diffusion, osmose, etc.). C'est donc la thermodynamique des processus irréversibles qui convient mieux aux systèmes biologiques.

Une limitation quantitative de l'applicabilité de la thermodynamique des processus irréversibles à la description de l'activité des organismes vivants est constituée par sa linéarité due à l'étude de systèmes dont l'état n'est pas trop éloigné de celui d'équilibre, alors que l'état des organismes vivants est très écarté de l'équilibre et les processus qui s'y déroulent sont essentiellement irréversibles.

La thermodynamique linéaire n'est pas en mesure d'expliquer les processus de croissance et de différenciation des cellules, l'apparition de nouvelles structures, etc.

Ces dernières années, Prigogine et Glansdorf [38, 39] ont étendu la thermodynamique à des systèmes fortement irréversibles, dans lesquels la relation entre les flux et les forces thermodynamiques cesse d'être linéaire, ce qui a conduit à la construction de la thermodynamique non linéaire des processus irréversibles. La base de cette thermodynamique est constituée par le critère d'évolution de Prigogine-Glansdorf, suivant lequel la vitesse de production d'entropie dans un système fortement déséquilibré diminue.

Liste des ouvrages cités en référence

1. F. ENGELS. Dialectique de la nature.
2. F. ENGELS. Anti-Dühring.
3. Ю. А. КЛИМЕНТОВИЧ. Статистическая физика. М. « Наука », 1982.
4. S. CARNOT. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les mach ines propres à développer cette puissance. Paris, 1824.
5. Я. Ф. АСКИН. Проблема времени. М. 1966.
6. М. А. ЛЕОНТОВИЧ. *О свободной энергии неравновесного состояния.* ЖЭТФ, 1938, т. 8, с. 844.
7. E. M. PURCELL, R. V. POUND. *The Physical Review*, 1981, 81, p. 279.
8. D. G. POWLES. *Negative Absolute Temperatures and Rotating Temperatures.* Contemporary Physics, 1963, 4 (5), 338.
9. Г. В. СТРОИЦКИЙ, В. Н. ТРОПИНИН. *К термодинамике спиновых систем.* — В книге « Статистическая физика и квантовая теория поля ». М., 1973.
10. H. CALLEN, G. HORWITZ. *Relativistic thermodynamics.* Am. J. Phys., 1971, v. 39, p. 938.
11. В. А. ФОК. Теория пространства, времени и тяготения. М., 1961.
12. А. А. ФРИДМАН. *О кривизне пространства.* Успехи физических наук, 1963, т. 80, вып. 3.
13. R. TOLMAN. Relativity Thermodynamics and Cosmology. 1969. Oxford.
14. W. NERNST. Die theoretischen und experimentallen Grundlagen des neues Wärmesatzes. Knapp. 1924.
15. А. К. КИКОИН, И. К. КИКОИН. Молекулярная физика. М., 1976.
16. Ю. Б. РУМЕР, М. Ш. РЫВКИН. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М., 1977.
17. L. BRILLOUIN. Science and Information theory. New York, 1956.
18. P. S. EPSTEIN. Textbook of thermodynamics. New York, London, 1937.
19. L. LANDAU, E. LIFCHITZ. Physique statistique. Editions Mir, Moscou, 1984.
20. А. И. АНСЕЛЬМ. Основы статистической физики и термодинамики. М., 1973.
21. D. SIVOUKHINE. Cours de physique générale. Tome II. Thermodynamique et physique moléculaire. Editions Mir, Moscou, 1982.
22. В. Ф. ЛЕОНОВА. Термодинамика. М., 1968.
23. В. Н. МАСЮКОВ. *О третьем начале термодинамики.* — Журн. физич. химии, 1971, т. 45, с. 2396.
24. К. А. ХАЙРУТДИНОВ. *Значение изохорной теплоемкости чистых веществ в критической точке.* — Журн. физич. химии, 1978, т. 52, с. 2794.
25. П. Л. КАПИЦА. *Турбодетандер для получения низких температур и его применение для сжижения воздуха.* — Журн. техн. физики, 1939, т. 9, с. 99.

26. N. KURTI. Cooling by Adiabatic Demagnetization of Nuclear Spine. Cryogenics, v. 1, Nº 1, 2 (1960).
27. O. V. LOUNASMAA. Experimental principles and Methods below 1 K. London, New York, 1974.
28. И. П. БАЗАРОВ. *Матрица устойчивости и термодинамика критической точки.* — Журн. физич. химии, 1971, т. 45, с. 141.
29. В. К. СЕМЕНЧЕНКО. Избранные главы теоретической физики. М., 1966.
30. Е. Л. СОЛДАТОВА, В. К. СЕМЕНЧЕНКО. *Теория термодинамической устойчивости и соотношение между критическими индексами.* — Укр. физич. журн., 1974, т. 19, № 5.
31. Е. Д. СОЛДАТОВА, Т. Б. ТКАЧЕНКО. *Некоторые соотношения между критическими индексами сегнетоэлектриков.* — Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 1.
32. I. GYARMATI, Non-equilibrium thermodynamics. — Springer-Verlag, 1970. Berlin-Heidelberg-New York.
33. H. ZIEGLER. Some extremum principles in irreversible thermodynamics with application to continuum Mechanics. Amsterdam, 1963.
34. М. А. МАМОНТОВ. Оковы Прометея, Тула, 1976.
35. И. П. БАЗАРОВ. Методологические проблемы статистической физики и термодинамики. М., 1979.
36. A. SOMMERFELD. Thermodynamik und Statistik. Vorlesungen über teoretische Physik, Band V. Wiesbaden, 1952.
37. R. KUBO. Statistical Mechanics. Amsterdam, 1965.
38. P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. London, 1971.
39. G. NICOLIS, I. PRIGOGINE. Self-organization in nonequilibrium systems. New-York, London, Sydney, Toronto.

INDEX

TABLE DES MATIÈRES

Partie III

THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES

